

# Defektkjemi og transport i Yb-substituert $\text{BaTbO}_3$

Kate Alice Furøy



Hovedoppgave for cand.scient.-graden ved Kjemisk institutt,  
Det matematisk-naturitenskapelige fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

14. november 2005



## **Forord**

*Denne avhandlingen representerer en del av resultatet av arbeidet som ble utført i løpet av cand.scient.-studiet ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo, i perioden januar 2000 til oktober 2005. Arbeidet er utført ved Senter for Materialvitenskap i Forskningsparken.*

*Jeg ønsker spesielt å takke min veileder, professor Truls Norby, som har bidratt med glødende inspirasjon og hjelp, og også for ikke å ha gitt meg opp når jeg mistet motivasjonen. Jeg ønsker også å takke alle ansatte og studenter ved Senter for Materialvitenskap for uvurderlig hjelp til både praktiske og teoretiske oppgaver; spesielt forsker doktor Stefan Marion for alltid å ha tid, tekniker Sissel Jørgensen for mange gode samtaler og uvurderlig datahjelp, doktorstipendiat Jens B. Smith for hjelp under skriveprosessen og cand.scient. Hege Knutsen for å ha utvidet min horisont.*

*Jeg vil også uttrykke en stor takk til alle mine medstudenter, spesielt Proton-gjengen (Marius, Gunnar, Jorun, Jon, Raymond, Marit, Anne-Kari, Kim, Bård og Carlos) som jeg har hatt ufattelig mye moro sammen med og som også har vist meg at det faktisk fins et lys i enden av tunnelen.*

*Til slutt vil jeg takke Mannen i mitt liv, Stian Berntsen, for å ha støttet meg i den lange avsluttende fasen av studiet mitt og for å være en solstråle jeg alltid kan få varme fra.*

*Universitetet i Oslo, 14. november 2005*

*Kate Alice Furøy*



## Sammendrag

Bariumterbat,  $\text{BaTbO}_3$ , er en perovskitt beslektet med  $\text{BaCeO}_3$  og  $\text{BaZrO}_3$ , som begge er kjente for å ha høyest protonledningsevne blant høytemperatur protonledere.

Undersøkelser har vist at akseptordopet bariumterbat tar opp vann i form av protoner og utviser protonledningsevne ved lave temperaturer. Protonledningsevne utnyttes i teknologi som for eksempel brenselceller og hydrogensensorer.

Dette arbeidet har undersøkt ledningsevnen og defektkjemien til  $\text{BaTb}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ved hjelp av topunktsmålinger. Ledningsevnen ble målt som funksjon av temperatur, vanndamp- og oksygenpartialtrykk under oksiderende betingelser mellom 200 og  $1000^\circ\text{C}$ . Det er blitt fokusert på tilpasning til en ledningsevnemodell som kan resultere i termodynamiske parametere for hydratiseringen av forbindelsen.

$\text{BaTb}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ble syntetisert med godt resultat ved kerammetoden, og sintret til polykrystallinske tabletter som oppnådde maksimalt 81% av røntgentetthet. Prøven ble karakterisert ved hjelp av røntgendiffraksjon og sveip elektronmikroskopi.

Undersøkelsene viste at forbindelsen var elektronhulledende ved høye temperaturer og at totalledningsevnen var dominert av protoner under  $600^\circ\text{C}$ . De dominerende defektene med hensyn på konsentrasjon ble funnet ved hjelp av totalledningsevnes avhengighet av oksygen- og vanndamppartialtrykk. Observasjonene viste at elektronøytralitetsbetingelsen besto av protoner, oksygenvakanser og akseptordoping. Termodynamiske parametere for hydratisering av forbindelsen, i tillegg til parametere for mobiliteten av protoner, ble funnet ved å tilpasse totalledningsevnen til en modell basert på at dominerende ladningsbærere var protoner og elektronhull, og at dominerende defekter besto av protoner, oksygenvakanser og akseptordoping. Dette resulterte i en hydratiseringsentalpi på  $(-84 \pm 15) \text{ kJ mol}^{-1}$ , hydratiseringsentropien ble  $(-115 \pm 25) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  og aktiveringsenergi for protonmobiliteten ble beregnet til  $(57 \pm 10) \text{ kJ mol}^{-1}$ . Protonledningsevnen til bariumterbat er i størrelsesorden med den til bariumzirkonat og -cerat, og under  $500^\circ\text{C}$  er den også høyere enn for bariumcerat.



# Innholdsfortegnelse

<b>FORORD</b> .....	<b>3</b>
<b>SAMMENDRAG</b> .....	<b>5</b>
<b>INNHALDSFORTEGNELSE</b> .....	<b>7</b>
<b>1. INNLEDNING</b> .....	<b>10</b>
1.1 MOTIVASJON .....	10
1.2 REN ELEKTRISITET .....	10
1.3 PROTONLEDENDE OKSIDER .....	11
1.4 PRAKTISKE ANVENDELSER AV PROTONLEDENDE OKSIDER .....	11
1.5 OPPGAVENS MÅL .....	12
<b>2. TEORI</b> .....	<b>14</b>
2.1 AVGRENSING .....	14
2.2 DEFEKTER OG REAKSJONER .....	15
2.2.1 Defekter og termodynamikk .....	16
2.2.2 Støkiometrisk situasjon .....	17
2.2.3 Ikke-støkiometrisk situasjon .....	18
Likevekt med oksygen .....	18
Likevekt med vanndamp .....	19
2.2.4 Doping .....	19
2.3 ELEKTRONØYTRALITET OG DOMINERENDE DEFECTPAR .....	21
2.3.1 Dominerende defektpar: $2[v_O^{2\bullet}] = n$ .....	22
2.3.2 Dominerende defektpar: $2[v_O^{2\bullet}] = [Yb_{Tb}'] = \text{konstant}$ .....	22
2.3.3 Dominerende defektpar: $[OH_O^{\bullet}] = [Yb_{Tb}'] = \text{konstant}$ .....	23
2.3.4 Dominerende defektpar: $p = [Yb_{Tb}'] = \text{konstant}$ .....	23
2.3.5 Dominerende defektpar: $p = 2[v_{Ba}^{2/}] + 4[v_{Tb}^{4/}]$ .....	23
2.4 BROUWERDIAGRAM .....	24
2.4.1 Oksygenavhengighet .....	24
2.4.2 Vanndampavhengighet .....	25
2.4.3 Temperaturavhengighet .....	26

---

2.5	DIFFUSJON .....	28
2.5.1	Gitterdiffusjon .....	28
2.5.2	Protondiffusjon.....	29
2.5.3	Diffusjon i konsentrasjonsgradient.....	31
2.6	ELEKTRISK LEDNINGSEVNE .....	32
2.6.1	Transport i elektrisk felt.....	32
2.6.2	Sammenheng mellom diffusjon og ledningsevne.....	33
2.6.3	Ledningsevnsens temperaturavhengighet.....	34
2.6.4	Elektrokjemisk transport.....	34
2.6.5	Transporttallmålinger.....	35
2.7	IMPEDANSSPEKTROSKOPI .....	36
<b>3.</b>	<b>LITTERATUROVERSIKT.....</b>	<b>41</b>
3.1	HØYTEMPERATUR PROTONLEDERE MED PEROVSKITT-TYPE STRUKTUR .....	41
3.2	BARIUMTERBAT.....	41
3.2.1	Struktur .....	42
3.2.2	Stabilitet.....	43
3.2.3	Ledningsevne og hydratisering .....	45
3.2.4	Brenselcellestudier .....	47
<b>4.</b>	<b>EKSPERIMENTELT.....</b>	<b>49</b>
4.1	SYNTESE .....	49
4.1.1	Kerammetoden.....	49
4.1.2	Prøvepreparering .....	49
	Fremstilling av $Tb_2O_3$ .....	50
4.1.3	Elektroder .....	51
4.2	PRØVEKARAKTERISERING.....	51
4.2.1	XRD .....	51
4.3	SEM.....	53
4.4	MÅLECELLE .....	57
4.5	TEMPERATURKONTROLL .....	58
4.6	GASSBLANDER.....	59



---

4.6.1	<i>Partialtrykk av <math>O_2</math></i> .....	60
4.6.2	<i>Partialtrykk av <math>H_2O</math></i> .....	60
4.7	MÅLEINSTRUMENTER .....	61
4.7.1	<i>Impedans og ledningsevne</i> .....	61
4.7.2	<i>Transporttall</i> .....	63
4.7.3	<i>Multiplekserenheten</i> .....	64
<b>5.</b>	<b>RESULTATER</b> .....	<b>66</b>
5.1	LEDNINGSEVNE .....	66
5.1.1	<i>Impedansspektroskopi</i> .....	66
5.1.2	<i>Ledningsevnenes temperaturavhengighet</i> .....	69
5.1.3	<i>Ledningsevnenes avhengighet av <math>p(O_2)</math></i> .....	70
5.1.4	<i>Ledningsevnenes avhengighet av <math>p(H_2O)</math></i> .....	72
5.1.5	<i>Transporttallmålinger</i> .....	73
5.2	KVANTITATIV TOLKNING AV LEDNINGSEVNEN.....	74
<b>6.</b>	<b>DISKUSJON</b> .....	<b>80</b>
6.1	DISKUSJON AV LEDNINGSEVNEMODELL .....	80
6.1.1	<i>Konstant dopantkonsentrasjon</i> .....	80
6.1.2	<i>Konstant konsentrasjon av oksygen på normale gitterplasser</i> .....	81
6.1.3	<i>Elektronhull er minoritetsdefekt</i> .....	81
6.2	DISKUSJON AV STRUKTURELLE INNVIRKNINGER PÅ PROTONKONSENTRASJONEN OG PROTONENES MOBILITET .....	82
6.3	DISKUSJON AV LEDNINGSEVNEBIDRAG FRA OKSYGENVAKANSER.....	83
6.4	DISKUSJON AV LEDNINGSEVNE OG TERMODYNAMIKK FOR HYDRATISERING .....	84
6.4.1	<i>Parametere relatert til hydratiseringens termodynamikk</i> .....	87
<b>7.</b>	<b>KONKLUSJON</b> .....	<b>90</b>
	<b>REFERANSER</b> .....	<b>92</b>
	<b>APPENDIKS 1</b> .....	<b>96</b>
	<b>APPENDIKS 2</b> .....	<b>97</b>

# 1. Innledning

## 1.1 Motivasjon

Dagens samfunn, slik vi i den vestlige verden kjenner det, er fullstendig avhengig av en kontinuerlig energiforsyning. Utstrakt forbruk av fossile energiresurser er skyld i merkbare miljøendringer, og det er derfor ønskelig med mer effektiv utnyttelse og renere produksjon av energi. Enkeltindividet kan gjøre sitt for å minske energibehovet ved å endre sine forbruksvaner, og politikere kan bidra med lover som pressmiddel og økonomiske lettelser som oppmuntring. For derimot å kunne gjøre effektfulle tiltak, må det finnes alternativer til nåværende bruk. Her kommer naturvitenskapen inn i bildet. Med grunnforskning på omforming av energi fra én form til en annen, er det vitenskapen som kan fortelle hvilke muligheter som fins. Interessen for å få verden til å bruke fornybar energi istedenfor fossile brensel, er kandidatens motivasjon for gjennomføring av oppgaven.

## 1.2 Ren elektrisitet

Brenselcelle er en teknologi der kjemisk energi omvandles direkte til elektrisk energi uten å måtte gå omvei om termisk energi. En brenselcelle kan sammenlignes med et batteri, der tilførsel av brensel gjør at brenselcellen aldri blir oppbrukt som et batteri vil bli. Drivstoffet til en slik innretning er en hydrogenholdig gass; som for eksempel hydrokarboner, ammoniakk eller rent hydrogen. Ved bruk av hydrogengass vil det eneste avfallsproduktet fra brenselcellen være rent vann. For tiden opplever denne teknologien stor interesse. Ikke bare fra vitenskapsmiljøet, der troen på hydrogensamfunnet er optimistisk, men også fra kommersielle aktører, som ser muligheter for bruk i alt fra metanoldrevne mobiltelefoner til brenselcellebusser med hydrogen på tanken.

## 1.3 Protonledende oksider

Brenselceller er basert på elektrolytter med protonledende egenskaper. Flere oksider, som i den opprinnelige strukturen ikke inneholder hydrogen, kan likevel ta det opp fra atmosfæren. Hydrogenet løses i form av protoner og danner punktdefekter i oksidet. Protonet, som er en elementærpartikkel, vil binde seg til et oksygenion og befinne seg innenfor oksygenionets elektronsky. Protonet er likevel ikke rigid bundet, og på grunn av vibrasjoner i krystallgitteret, kan det bevege seg gjennom strukturen ved å hoppe mellom oksygenionene. Protonledningsevne i oksider ble foreslått som fenomen allerede i 1964[1] og ble i 1966 uttrykt ved beregninger av løselighet og innvirkning på transport i et oksid av Stotz og Wagner[2]. Først nesten 30 år etter, i 1980, ble protonledningsevne ved høy temperatur rapportert[3]. Siden da er det funnet protoner i en rekke ulike oksidtyper, men det har blitt fokusert mest på perovskitter. Dette er oksider med den generelle formelen  $ABO_3$ . Disse har en type struktur som har vist seg svært tolerant med hensyn på både ladning og størrelse på ioner som kan inngå på A- og B-plass. I tillegg er perovskittstrukturen veldig fleksibel i forhold til sammensetning og ikke-støkiometri. På grunn av dette, utviser denne typen oksider en mengde ulike kjemiske, elektriske, magnetiske, fysiske og strukturelle egenskaper som utnyttes i teknologiske nyvinninger. Egenskapen som denne oppgaven vil konsentrere seg om, er protonledningsevne i en akseptordopet perovskitt;  $BaTb_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ .

## 1.4 Praktiske anvendelser av protonledende oksider

Til en elektrokjemisk celle trengs en elektrolytt som kan lede ladete species mellom anode og katode. En elektrolytts elektriske egenskaper vil avgjøre hvilke bruksområder cellen kan ha. For protonledende elektrolytter er fellesnevneren for anvendelse hydrogen, enten i form av ren hydrogengass, vanndamp eller gasser inneholdende hydrogen, som for eksempel hydrokarboner. Iwahara beskriver i en artikkel fra 1996 ulike bruksområder for protonledende oksider[4]. Med en ren protonledende elektrolytt kan hydrogen oksideres til protoner ved anoden, migrere gjennom elektrolytten og reduseres ved katoden. Elektronene som dannes ved oksidasjonen ved anoden kan

ledes i en ytre leder til katoden, og vil på denne måten produsere elektrisk strøm som kan utnyttes. En slik elektrokjemisk celle kan anvendes som protonledende brenselcelle, der, som allerede nevnt, hydrogen forbrennes med vanndamp som produkt. Om en elektrokjemisk celle med protonledende elektrolytt drives ved å sette på en ytre spenning, kan det produseres ren hydrogengass fra en gassblanding inneholdende hydrogen i noen form. Avhengig av ønske om produkt, kan katodekammeret inneholde andre species man vil hydrogenet skal reagere med. En blandet protonisk og elektronisk leder kan brukes som en hydrogenseparasjonsmembran. Her transporteres både protoner og elektroniske species gjennom membranen samtidig, istedenfor at elektronene går gjennom en ytre leder. Protonledende oksider kan også benyttes som hydrogensensorer, for eksempel i metallsmelter. Ved å ha et kjent hydrogenpartialtrykk som referansepunkt, kan man detektere hydrogeninnholdet ved å måle den elektromotoriske spenningen over membranen. Dersom man sørger for å ha samme oksygenpartialtrykk på begge sider av elektrolytten, kan en slik sensor også benyttes for å måle vanndamppartialtrykk.

## 1.5 Oppgavens mål

Etter mange år med forskning på protonledere med perovskittstruktur, søkes det etter sammenhenger som kan brukes til å forutsi hvilke oksider som vil være gode protonledere. Forskningsgruppen har fokusert mye av sin interesse på slike relasjoner, og undersøkelser på en serie perovskitter med barium som A-kation og sjeldne jordartselementer, nærmere bestemt Th, Pr og Tb, på B-plass, ble i sin tider startet. Oppgavens fokus på akseptordopet  $\text{BaTbO}_3$  er en del av denne satsingen. Oppgavens hovedmål har vært å bestemme termodynamiske parametere for hydratiseringslikevekten til og protonenes mobilitet i bariumterbat;  $\text{BaTbO}_3$ , under oksiderende betingelser, i tillegg til å bestemme forbindelsens defektstruktur. Dette ble gjort ved å måle ledningsevnen som funksjon av temperatur, oksygen- og vanndamppartialtrykk. Forbindelsen som ble undersøkt ble akseptordopet ved å substituere 10% av terbium med ytterbium. Metodene som er blitt brukt er syntese ved

---

kerammetoden, røntgendiffraksjon, elektronmikroskopi, topunkts  
ledningsevne målinger, impedansspektroskopi og transporttall målinger i  
konsentrasjonscelle.

Merknad: I oppgaven brukes punktum (.) som desimaltegn (engelsk praksis).

## 2. Teori

### 2.1 Avgrensing

Strukturen til et materiale bestemmer i stor grad dets egenskaper, og hovedkategorien som faste stoffer først og fremst deles i strukturelt sett, er om de er amorfe eller krystallinske. Amorfe stoffer kan beskrives som materialer uten langtrekkende orden på atomært nivå; for eksempel glass, mens krystallinske stoffer er oppbygd av repeterende enhetsceller. Disse enhetscellene består av atomer eller molekyler og utgjør den minste enheten som kan beskrive hele strukturen. Generelt omtales krystaller i litteraturen som perfekte krystaller, mens de i teorien kun kan eksistere som perfekte ved det absolutte nullpunkt. Over denne temperaturen inneholder alle krystaller feil, som i kjemien kalles defekter.

Defekter deles opp i tre typer etter geometrisk form. Todimensjonale defekter, også kalt plandefekter, er hele plan eller lag i strukturen som er feil i forhold til det perfekte gitteret. De endimensjonale defektene, som kalles linjedefekter, er dislokasjoner av strukturen som strekker seg i én retning. Punktdefekter, som denne oppgaven vil konsentrere seg om, er strukturelle feil som begrenser seg til én gitterplass og dens umiddelbare nærhet. Disse defektene kan for eksempel være at et atom mangler på en gitterplass, et atom kan sitte på feil gitterplass i forhold til den øvrige strukturen, et fremmed atom på grunn av doping eller forurensning er inkorporert i strukturen eller at atomet inneholder flere eller færre elektroner enn det egentlig skulle ut i fra den perfekte strukturen. Sistnevnte type kalles også elektroniske defekter, og dette er elektroner eller elektronhull. De elektroniske defektene trenger ikke være tilknyttet en bestemt gitterplass og kan oftest bevege seg relativt fritt i krystallen.

Defekter er en naturlig del av et materiale, og de bestemmer mange av stoffets egenskaper. En fullstendig beskrivelse av punkt- og elektroniske defekter til en forbindelse og hvordan de oppfører seg når trykk, temperatur og atmosfære endrer seg, kalles *defektkjemien* til en forbindelse.

Teoridelen av denne oppgaven vil ta for seg defekter i krystallinske materialer generelt, og beskrive en del av defektkjemien til akseptordopet bariumterbat spesielt.

## 2.2 Defekter og reaksjoner

Dannelse og forbruk av defekter kan beskrives analogt med vanlige kjemiske reaksjoner. For å angi defekter med symboler, benyttes Kröger-Vink-notasjonen. Den er på formen  $A_g^z$ , der A forteller hvilken defekt det er snakk om, z angir effektiv ladning og g angir hvilken gitterplass defekten er på. For å beskrive et atom eller et molekyl brukes det kjemiske symbolet, for å angi en vakans brukes liten v, mens elektroner og –hull angis med henholdsvis e og h. Effektiv ladning på en gitterplass beregnes ut fra formelen

$$z_{\text{eff}} = z_r - z_o \quad (2.1)$$

der  $z_{\text{eff}}$  er antall effektive ladninger,  $z_r$  er antall reelle ladninger som er på angitt gitterplass og  $z_o$  er antall reelle ladninger som skal være på gitterplassen i den originale strukturen. Effektiv negativ ladning angis med en  $'$  og effektiv positiv ladning med  $\cdot$ , mens nøytral effektiv ladning synliggjøres med  $\times$ . Gitterplassen g betegnes med det kjemiske symbolet til elementet som sitter på angitt gitterplass i den opprinnelige forbindelsen eller med en  $_i$  dersom defekten sitter på en interstitiell plass. For å skrive korrekte defektligninger må selvfølgelig krav om massebalanse og elektronnøytralitet oppfylles, men i tillegg er det to kriterier angående gitterplasser. Disse sier at totalt antall normale gitterplasser kan endres, men forholdet mellom normale gitterplasser må være konstant.

De viktigste defektene for å beskrive elektrisk ledningsevne i bariumterbat under oksiderende betingelser forventes å være oksygenvakanser;  $v_o^{\cdot\cdot}$ , elektronhull;  $h^{\cdot}$ , og protoner;  $\text{OH}_o^{\cdot}$ . Disse dannes, som nærmere beskrevet senere, enten ved interne defektreaksjoner eller ved vekselvirkning med omgivelsene. I dette tilfellet dopes også forbindelsen substitusjonelt med ytterbium på terbiumplass, og det resulterer i defekten  $\text{Yb}_{\text{Tb}}'$ , en såkalt akseptordoping.

## 2.2.1 Defekter og termodynamikk

En forbindelse med defekter kan sees på som en fast oppløselighetsfase.

Termodynamisk sett behandles derfor defektlikevekter analogt med kjemiske reaksjoner og løsninger, slik at massevirkningsloven kan brukes. For en generell kjemisk reaksjon, har vi at:



Ved å bruke massevirkningsloven, fås likevektsuttrykket for reaksjonen:

$$K = a_C^c a_D^d a_A^{-a} a_B^{-b} \quad (2.3)$$

I defektkjemien antas det vanligvis at ideelle betingelser gjelder, slik at konsentrasjonen av spciet istedenfor aktiviteten av det kan brukes i uttrykket for likevektskonstanten. For at denne skal uttrykkes riktig i forhold til entropi[5], må konsentrasjoner oppgis i plassbrøk, som er antall defekter eller atomer pr. antall tilgjengelige gitterplasser.

I det følgende vil konsentrasjon angitt ved hakeparenteser, som for eksempel  $[v_O^{2\cdot}]$ , ha enheten mol pr. mol forbindelse. Plasstetthet, som for eksempel  $O_O$  (normale oksygenplasser), vil ha enheten mol tilgjengelige gitterplasser pr. mol forbindelse. Slik vil plassbrøk for for eksempel oksygenvakanser være gitt ved  $[v_O^{2\cdot}]/O_O$ . I de fleste av likevektskonstantene for defektlikevektene vist i denne oppgaven, vil plasstettheter kansellere mot hverandre, og i tilfellet for kationene blir plasstettheten lik 1 og vil bli utelatt fra likevektsuttrykkene. For interstitielle gitterplasser og elektroner og –hull, vil plasstetthet ikke være mulig å definere og settes lik 1.

Likevektskonstanten uttrykt ved termodynamiske parametere er som følger:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad (2.4)$$

Dette gjelder for ethvert system i likevekt. Ved hjelp av eksperimenter kan termodynamiske størrelser finnes, og være hjelpemidler på veien til en bedre forståelse av defektkjemien til en forbindelse.



## 2.2.2 Støkiometrisk situasjon

Støkiometriske defekter dannes innen en forbindelse uten påvirkning fra omliggende atmosfære. Ved konstant trykk har kun temperatur betydning for slik defektdannelse. Som navnet tilsier, inneholder oksidet kun egne elementer og må derfor inneholde ekvivalente mengder positivt og negativt ladete punktdefekter. Intrinsiske defekter er en annen kjent betegnelse. Frenkel- og Schottkyuorden er navnet på to defektstrukturer som kan beskrive intrinsiske defektsituasjoner.

Frenkeluorden kalles det når et atom forflyttes fra en normal gitterposisjon til en interstitiell plass. For eksempel kan et interstitielt kation og en kationvakans dannes samtidig:

$$\text{Tb}_{\text{Tb}}^x = v_{\text{Tb}}^{4/} + \text{Tb}_i^{4\bullet} \quad (2.5)$$

$$K_F = [v_{\text{Tb}}^{4/}][\text{Tb}_i^{4\bullet}] \quad (2.6)$$

Tatt i betraktning at bariumterbat er en perovskitt, der strukturen kort beskrevet består av kubisk tettste kulepakning av  $\text{BaO}_3$  med Tb i en fjerdedel av oktaederhullene, vil denne typen uorden ha liten utbredelse i  $\text{BaTbO}_3$ : Terbiiumionet har for høy ladning til å kunne stabiliseres på en interstitiell gitterposisjon, mens  $\text{Ba}^{2+}$  og  $\text{O}^{2-}$  er for store ioner til å få plass interstitielt i det relativt tettpakkede gitteret til terbatet.

Ved Schottkyuorden dannes støkiometriske mengder vakanser eller interstitielle og kan for eksempel se slik ut:

$$0 = v_{\text{Ba}}^{2/} + v_{\text{Tb}}^{4/} + 3v_{\text{O}}^{2\bullet} \quad (2.7)$$

$$K_S = [v_{\text{Ba}}^{2/}][v_{\text{Tb}}^{4/}]\left(\frac{[v_{\text{O}}^{2\bullet}]}{[\text{O}_\text{O}]}\right)^3 \quad (2.8)$$

I praksis dannes vakansene på en overflate og diffunderer innover i bulk til de er tilfeldig fordelt. Denne defektstrukturen er viktig når det gjelder sintringsegenskapene til forbindelsen, men antas å ha liten eller ingen betydning for ledningsevnen til det akseptordopete oksidet.

Intrinsikk ionisering er en generell defektsituasjon som innebærer eksitasjon av elektroner fra valensbåndet over båndgapet og opp i ledningsbåndet. Dette danner et defektpar av et elektron og et elektronhull:

$$0 = e' + h^{\bullet} \quad (2.9)$$

$$K_i = np = K_0 \exp\left(-\frac{E_g}{RT}\right) \quad (2.10)$$

Størrelsen  $E_g$  sier noe om hvor stort båndgapet i forbindelsen er (se figur 2.1 nedenfor).

### 2.2.3 Ikke-støkiometrisk situasjon

Et oksid vil alltid vekselvirke med omgivelsene, så et sant støkiometrisk oksid er mer teori enn virkelighet. Defekter som dannes ved innvirkning fra elementer fra annet enn materialet selv, kalles ekstrinsiske defekter. Oppgaven vil nå ta for seg hvordan bariumterbat forholder seg overfor oksygen-, hydrogen- og karbonholdige atmosfærer.

#### *Likevekt med oksygen*

Vekselvirkning mellom bariumterbat og oksygen i atmosfæren kan beskrives med følgende defektligning:

$$O_O^x = v_O^{2\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_2(g) \quad (2.11)$$

$$K_{v_O^{2\bullet}} = [v_O^{2\bullet}] n^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}} [O_O^x]^{-1} \quad (2.12)$$

Lave partialtrykk av oksygen vil altså tendere mot økende konsentrasjon av oksygenvakanser.

Høye partialtrykk av oksygen kan føre til underskudd av metall i strukturen. Likning 2.13 beskriver dette underskuddet ved dannelse av metallvakanser:

$$\frac{3}{2}O_2(g) = v_{Ba}^{2/} + v_{Tb}^{4/} + 3O_O^x + 6h^{\bullet} \quad (2.13)$$

$$K_{v_M} = [v_{Ba}^{2/}][v_{Tb}^{4/}] \left( \frac{[O_O^x]}{O_O} \right)^3 p_{O_2}^{\frac{3}{2}} \quad (2.14)$$

Dette vil føre til en drastisk økning i konsentrasjonen av elektronhull, slik at ved høye  $p_{O_2}$  vil disse vært dominerende positivt ladet defekt.

### Likevekt med vanndamp

Mange materialer som i utgangspunktet ikke inneholder hydrogen, kan likevel ta opp dette grunnstoffet og løse det opp i strukturen som defekter. For BaTbO<sub>3</sub> gjør bariumet at forbindelsen blir et relativt basisk oksid og dermed får en affinitet mot vann.

Protoner kan inkorporeres i strukturen for eksempel etter følgende likevekt med vanndamp:



$$K_{(\text{e}' + \text{OH}_{\text{O}}^{\bullet})} = n[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] p_{\text{O}_2}^{1/4} p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1/2} [\text{O}_{\text{O}}^{\times}]^{-1} \quad (2.16)$$

Grunnen til at protonet skrives som en OH-defekt, kommer av at det er en elementærpartikkel og vil ikke kunne eksistere som et separat species i krystallstrukturen. Protonet vil bli tatt opp av elektronskyen til et anion eller et atom, og i et oksid som BaTbO<sub>3</sub> knyttes protonet til oksygenatomene, derav OH-notasjonen. Reaksjonen i ligning 2.15 vil være i likevekt med reaksjonen for dannelselse av oksygenvakanser (lign. 2.11) siden begge er avhengig av oksygenpartialtrykket, og kombinert gir de:



$$K_{\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}} = [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]^2 [\text{v}_{\text{O}}^{2*}]^{-1} [\text{O}_{\text{O}}^{\times}]^{-1} p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \quad (2.18)$$

### 2.2.4 Doping

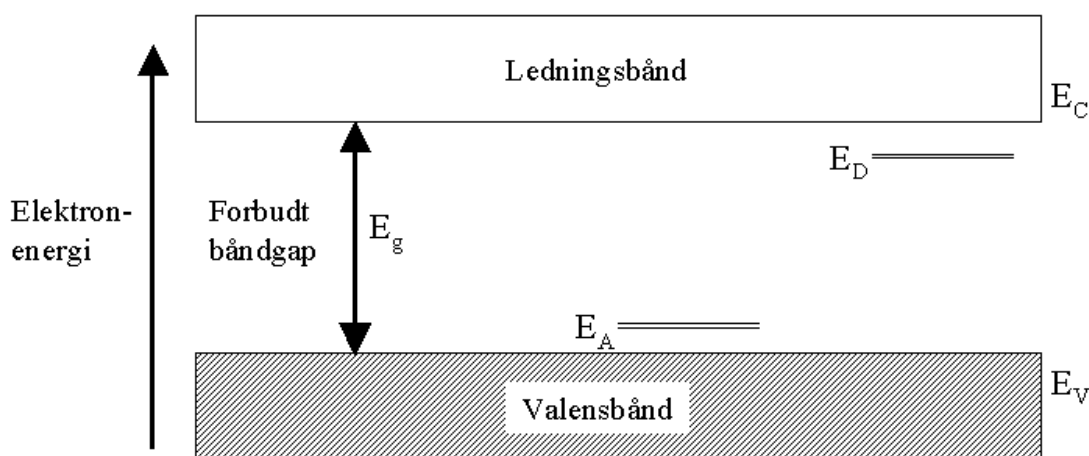
Substitusjonell doping, der et fremmed atom går inn på én type gitterplass i strukturen, er et virkemiddel for å styre konsentrasjonen av enkelte defekter i forhold til andre.

Også konsentrasjonen av frie elektroner og elektronhull i et stoff, og dermed den elektroniske ledningsevnen til stoffet, kan manipuleres på denne måten. Dopantens størrelse avgjør hvilken gitterplass den vil gå inn på og dens ladning bestemmer hvilken effekt den vil ha på defektstrukturen.

Ved å substituere et kation med et laverevalent kation, fås akseptordoping: Når ionet kommer inn i strukturen danner det et distinkt nivå i båndgapet like over valensbåndet, se E<sub>A</sub> i figur 2.1. Dette vil raskt ta opp elektroner fra valensbåndet og skape

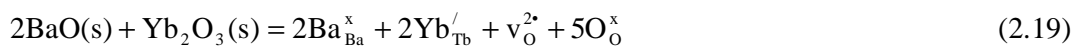
elektronhull; det har *akseptert* elektroner. Akseptordoping øker altså elektronhullkonsentrasjonen, men vil samtidig undertrykke konsentrasjonen av andre effektivt negativt ladete species.

Ved høyerevalent doping fås donordoping: Her vil et distinkt nivå fylt med elektroner dannes like under ledningsbåndet, se  $E_D$  i figur 2.1. Elektronene fra donornivået vil eksiteres opp i ledningsbåndet; det har *donert* frie elektroner som kan bidra til elektrisk ledningsevne. Donordoping øker altså elektronkonsentrasjonen, og vil tilsvarende redusere konsentrasjonen av effektivt positivt ladete species.



Figur 2.1 Skjematisk fremstilling av energibånd for en halvleder eller isolator. Elektronene kan bevege seg fritt innenfor valens- eller ledningsbåndet, men må ta opp eller avgi energi tilsvarende  $E_g$  for å bevege seg mellom båndene.

Ved doping av bariumterbat med ytterbium på terbiumplass, fås såkalt akseptordoping, i og med at Yb er et laverevalent kation i forhold til Tb:



Dette vil øke oksygenvakanskonsentrasjonen i bariumterbatet, som igjen vil forberede det på å kunne ta opp flere protoner i form av  $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$ -defekter.

Ved lav dopingkonsentrasjon, antas det at dopingene er fortynnet og vilkårlig distribuert gjennom oksidet. Ved høyere konsentrasjon kan det oppstå vekselvirkninger fordi positivt og negativt ladete defekter kommer nær hverandre. Disse kan vise seg som

assosiering av doping og defekter, slik at effektiv dopingsgrad ikke er så høy som teoretisk verdi. For å ta hånd om dette ved beregninger, pleier man å betrakte assosiert doping og defekt som en ny defekt. For eksempel kan man se for seg følgende pardannelse av akseptordoping og proton etter ligningen nedenfor:



Resultatet blir her at protonledningsevnen i praksis synker, i og med at dopanten vanligvis betraktes som å sitte i ro i strukturen. Andre mulige assosiasjonspaar i  $\text{BaTbO}_3$  kan være akseptordoping og oksygenvakanser eller elektronhull.

## 2.3 Elektronøytralitet og dominerende defektpaar

Elektronøytralitetsbetingelsen er meget viktig når defektstrukturen til et materiale skal undersøkes. Et materiale i likevekt vil alltid være elektrisk nøytralt, og for å kunne skrive korrekte defektlikevekter, må elektronøytraliteten oppgis. Konsentrasjonen til defektene har enhet mol pr. mol forbindelse, som beskrevet i kapittel 2.2.1, slik at ladningsbalansen oppgis i tetthet.

Ut fra likevektene angitt i kapittel 2.2.2-2.2.4 ovenfor, kan følgende elektronøytralitetsbetingelse identifiseres for  $\text{BaTb}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ :

$$2[\text{v}_{\text{O}}^{\bullet}] + p + [\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] = [\text{Yb}_{\text{Tb}}'] + n + 2[\text{v}_{\text{Ba}}^{2/}] + 4[\text{v}_{\text{Tb}}^{4/}] \quad (2.21)$$

Her tas det kun med defektene som regnes for sannsynlige å dannes i ytterbiumdopet bariumterbat under oksiderende betingelser. Konsentrasjonen av de ulike defektene varierer som sagt med trykk, temperatur og doping, slik at enkelte defekter vil parvis være dominerende i visse områder. På denne måten vil ligning 2.21 kunne forenkles og konsentrasjonen for hvert species kunne beregnes. I det følgende identifiseres det hvilke dominerende defektpaar som regjerer i ulike domener og fullstendig løsning av konsentrasjonene til alle defektene beregnes.

### 2.3.1 Dominerende defektpar: $2[v_O^{2*}] = n$

Dette vil forekomme ved svært lave oksygen- og vanndamppartialtrykk. Variasjonen av de dominerende defektene fås fra ligning 2.12.

$$n = 2[v_O^{2*}] = 2^{\frac{1}{3}} K_{v_O^{2*}}^{\frac{1}{3}} [O_O^x]^{\frac{1}{3}} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (2.22)$$

Ved å kombinere dette med ligning 2.10 og 2.18 for minoritetsdefektene, fås defektkonsentrasjonene for elektronhull og protoner:

$$p = 2^{-\frac{1}{3}} K_i K_{v_O^{2*}}^{-\frac{1}{3}} [O_O^x]^{-\frac{1}{3}} p_{O_2}^{\frac{1}{6}} \quad (2.23)$$

$$[OH_O^*] = 4^{-\frac{1}{6}} K_{OH_O^*}^{\frac{1}{2}} K_{v_O^{2*}}^{\frac{1}{6}} [O_O^x]^{\frac{1}{2}} p_{O_2}^{-\frac{1}{12}} p_{H_2O}^{\frac{1}{2}} \quad (2.24)$$

Fra ligning 2.13 ser vi at det må dannes like mange bariumvakanser som terbiumvakanser. Defektkonsentrasjonen av metallvakansene blir derfor like og fås fra ligning 2.14:

$$[v_{Ba}^{2/}] = [v_{Tb}^{4/}] = 2K_i^{-3} K_{v_O^{2*}} K_{v_M}^{\frac{1}{2}} [O_O^x]^{-\frac{1}{2}} O_O^{\frac{3}{2}} p_{O_2}^{\frac{1}{4}} \quad (2.25)$$

### 2.3.2 Dominerende defektpar: $2[v_O^{2*}] = [Yb_{Tb}^{/}] = \text{konstant}$

Dersom oksygenvakanser kompenserer dopingene, fås denne situasjonen. Her er det verdt å merke seg at konsentrasjonen av oksygenvakanser er uavhengig av oksygenpartialtrykket. Minoritetsdefektenes konsentrasjoner blir:

$$n = 2^{\frac{1}{2}} K_{v_O^{2*}}^{\frac{1}{2}} [Yb_{Tb}^{/}]^{\frac{1}{2}} [O_O^x]^{\frac{1}{2}} p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (2.26)$$

$$p = 2^{-\frac{1}{2}} K_i K_{v_O^{2*}}^{-\frac{1}{2}} [Yb_{Tb}^{/}]^{-\frac{1}{2}} [O_O^x]^{-\frac{1}{2}} p_{O_2}^{\frac{1}{4}} \quad (2.27)$$

$$[OH_O^*] = 2^{\frac{1}{2}} K_{OH_O^*}^{\frac{1}{2}} [Yb_{Tb}^{/}]^{\frac{1}{2}} [O_O^x]^{\frac{1}{2}} p_{H_2O}^{\frac{1}{2}} \quad (2.28)$$

$$[v_{Ba}^{2/}] = [v_{Tb}^{4/}] = 2^{\frac{3}{2}} K_i^{-3} K_{v_O^{2*}}^{\frac{3}{2}} K_{v_M}^{\frac{1}{2}} [O_O^x]^{\frac{3}{2}} O_O^{\frac{3}{2}} [Yb_{Tb}^{/}]^{-\frac{3}{2}} p_{O_2}^{\frac{3}{4}} \quad (2.29)$$

### 2.3.3 Dominerende defektpar: $[\text{OH}_\text{O}^\bullet] = [\text{Yb}_\text{Tb}'] = \text{konstant}$

Når atmosfæren inneholder vanndamp, kan denne situasjonen forekomme.

Minoritetsdefektene varierer slik:

$$n = K_{\text{v}_\text{O}^{2\bullet}}^{\frac{1}{2}} K_{\text{OH}_\text{O}^\bullet}^{\frac{1}{2}} [\text{O}_\text{O}^\times] [\text{OH}_\text{O}^\bullet] p_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{2}} \quad (2.30)$$

$$p = K_i K_{\text{v}_\text{O}^{2\bullet}}^{\frac{1}{2}} K_{\text{OH}_\text{O}^\bullet}^{\frac{1}{2}} [\text{O}_\text{O}^\times]^{-1} [\text{OH}_\text{O}^\bullet]^{-1} p_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{2}} \quad (2.31)$$

$$[\text{v}_\text{O}^{2\bullet}] = K_{\text{OH}_\text{O}^\bullet}^{-1} [\text{OH}_\text{O}^\bullet]^{-2} [\text{O}_\text{O}^\times]^{-1} p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \quad (2.32)$$

$$[\text{v}_\text{Ba}^{2/}] = [\text{v}_\text{Tb}^{4/}] = K_{\text{v}_\text{M}}^{\frac{1}{2}} K_{\text{v}_\text{O}^{2\bullet}}^{\frac{3}{2}} K_{\text{OH}_\text{O}^\bullet}^{\frac{3}{2}} K_i^{-3} [\text{O}_\text{O}^\times]^2 \text{O}_\text{O}^{\frac{3}{2}} [\text{OH}_\text{O}^\bullet]^3 p_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{3}{2}} p_{\text{O}_2}^{\frac{3}{4}} \quad (2.33)$$

### 2.3.4 Dominerende defektpar: $p = [\text{Yb}_\text{Tb}'] = \text{konstant}$

Elektronhullkonsentrasjonen blir etter hvert så stor at den vil kompensere dopingene.

Defektkonsentrasjonene for minoritetsdefektene er gitt ved:

$$n = K_i [\text{Yb}_\text{Tb}']^{-1} \quad (2.34)$$

$$[\text{v}_\text{O}^{2\bullet}] = K_i^{-2} K_{\text{v}_\text{O}^{2\bullet}} [\text{Yb}_\text{Tb}']^2 [\text{O}_\text{O}^\times] p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{2}} \quad (2.35)$$

$$[\text{OH}_\text{O}^\bullet] = K_i^{-1} K_{\text{v}_\text{O}^{2\bullet}}^{\frac{1}{2}} K_{\text{OH}_\text{O}^\bullet}^{\frac{1}{2}} [\text{Yb}_\text{Tb}'] [\text{O}_\text{O}^\times] p_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{2}} p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (2.36)$$

$$[\text{v}_\text{Ba}^{2/}] = [\text{v}_\text{Tb}^{4/}] = K_{\text{v}_\text{M}}^{\frac{1}{2}} [\text{O}_\text{O}^\times]^{-\frac{3}{2}} \text{O}_\text{O}^{\frac{3}{2}} [\text{Yb}_\text{Tb}']^{-3} p_{\text{O}_2}^{\frac{3}{4}} \quad (2.37)$$

### 2.3.5 Dominerende defektpar: $p = 2[\text{v}_\text{Ba}^{2/}] + 4[\text{v}_\text{Tb}^{4/}]$

Ved svært høye oksygenpartialtrykk, kan denne situasjonen oppstå. Dominerende defekter varierer som følger:

$$p = 6[\text{v}_\text{Ba}^{2/}] = 6[\text{v}_\text{Tb}^{4/}] = 6^{\frac{1}{4}} K_{\text{v}_\text{M}}^{\frac{1}{8}} [\text{O}_\text{O}^\times]^{-\frac{3}{8}} \text{O}_\text{O}^{\frac{3}{8}} p_{\text{O}_2}^{\frac{3}{16}} \quad (2.38)$$

Minoritetsdefektenes konsentrasjon er dermed gitt ved:

$$n = 6^{-\frac{1}{4}} K_i K_{\text{v}_\text{M}}^{-\frac{1}{8}} [\text{O}_\text{O}^\times]^{\frac{3}{8}} \text{O}_\text{O}^{-\frac{3}{8}} p_{\text{O}_2}^{-\frac{3}{16}} \quad (2.39)$$

$$[V_O^{\bullet}] = 6^{\frac{1}{2}} K_i^{-2} K_{V_O^{\bullet}} K_{V_m}^{-\frac{1}{4}} [O_O^x]^{\frac{1}{4}} O_O^{-\frac{3}{4}} p_{O_2}^{-\frac{1}{8}} \quad (2.40)$$

$$[OH_O^{\bullet}] = 6^{\frac{1}{4}} K_i^{-1} K_{V_O^{\bullet}}^{\frac{1}{2}} K_{OH_O^{\bullet}}^{\frac{1}{2}} K_{V_m}^{-\frac{1}{8}} [O_O^x]^{\frac{5}{8}} O_O^{-\frac{3}{8}} p_{O_2}^{-\frac{1}{16}} p_{H_2O}^{\frac{1}{2}} \quad (2.41)$$

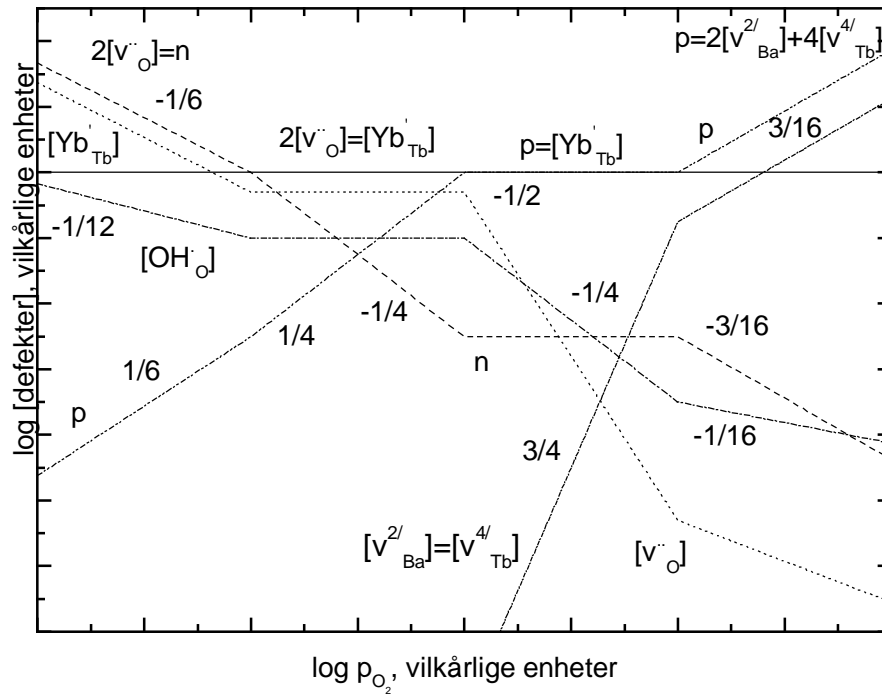
## 2.4 Brouwerdiagram

Brouwerdiagram er grafiske fremstillinger av defektkonsentrasjonene, og skal illustrere skjematisk hvordan de varierer med endring av trykk, temperatur eller dopantkonsentrasjon. Diagrammene viser ikke absolutte verdier, men er ment som en antydning. Ledningsevnen til et materiale er proporsjonal med konsentrasjonen av ladningsbærerne og deres mobilitet. Dersom temperaturen er konstant, endres ikke mobiliteten, og endringen i ledningsevne som funksjon av vanndamp- eller oksygenpartialtrykk vil derfor reflektere endringen i konsentrasjon til dominerende ladningsbærer. På denne måten kan man finne ut av hvilket område av Brouwerdiagrammet man opererer i, og dermed si noe om defektkjemien til forbindelsen. I tillegg til ledningsevнемålinger, kan blant annet termogravimetri brukes til å bestemme defektsituasjonen.

### 2.4.1 Oksygenavhengighet

Ved å forutsette at vanndamppartialtrykk og temperatur er konstant og at protoner aldri blir dominerende defekt, kan Brouwerdiagrammet i figur 2.2 konstrueres. Området som antas som mest interessant ifølge målingene som er gjort, er innenfor området hvor oksygenvakanser kompenserer for doping.



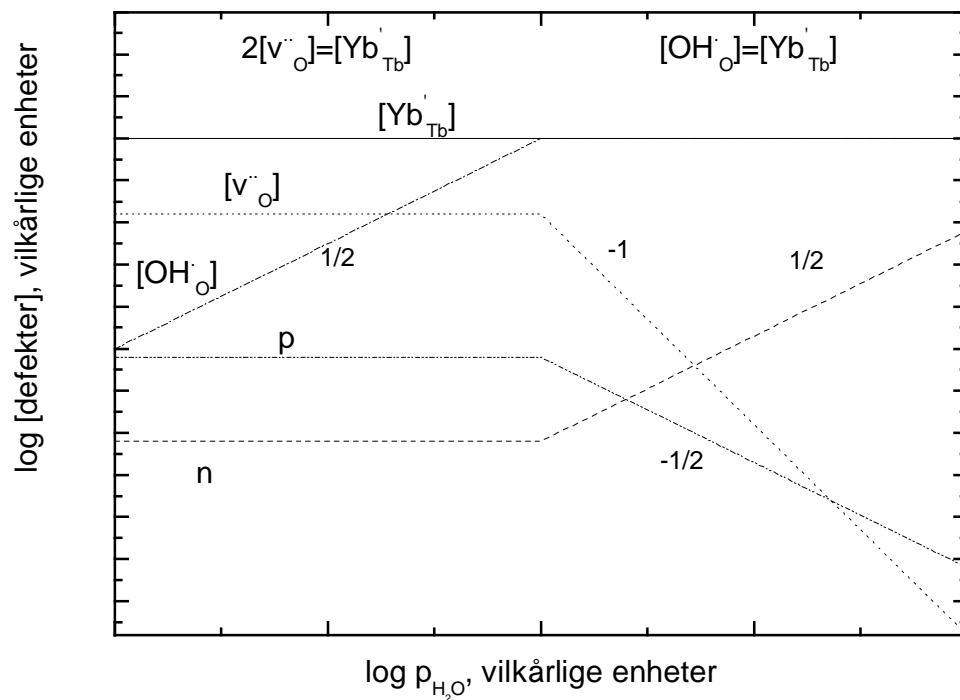


Figur 2.2 Brouwerdiagram for oksygenavhengighet

## 2.4.2 Vanndampavhengighet

Dersom vanndamptrykket varierer, mens temperatur og oksygenpartialtrykk er konstant, kan defektsituasjonen beskrives ved Brouwerdiagrammet i figur 2.3. Det antas reaksjonsbetingelser som gir en elektronøytralitet gitt ved

$$2[v_{O'}^{2\bullet}] + [OH_O^{\bullet}] = [Yb_{Tb}^{\prime}].$$



Figur 2.3 Brouwerdiagram for vanddampavhengighet

### 2.4.3 Temperaturavhengighet

Likevektskonstantene til defektlikevektene er også avhengige av temperaturen, se ligning 2.4. Endringer i temperaturen mens atmosfæren rundt holdes konstant, vil altså kunne gi informasjon om defektsituasjonen i materialet.

Generelt kan logaritmen av defektkonsentrasjonen uttrykkes som funksjon av temperaturen etter følgende ligning:

$$[\text{defekt}] = K_0^\alpha \exp\left(-\frac{\alpha \Delta H_{\text{defekt}}}{RT}\right) \quad (2.42)$$

$K_0$  inneholder dannelsesentropien og mindre konstanter,  $\alpha$  er en faktor som kommer fra defektlikevekten,  $\Delta H$  er dannelsesentalpien til defekten.

Dannelse av protoner er vanligvis en eksoterm reaksjon, noe som fører til at protonkonsentrasjonen avtar med økende temperatur, mens det motsatte gjelder for oksygenvakanser. Ved høye temperaturer kan det derfor antas at oksygenvakanser

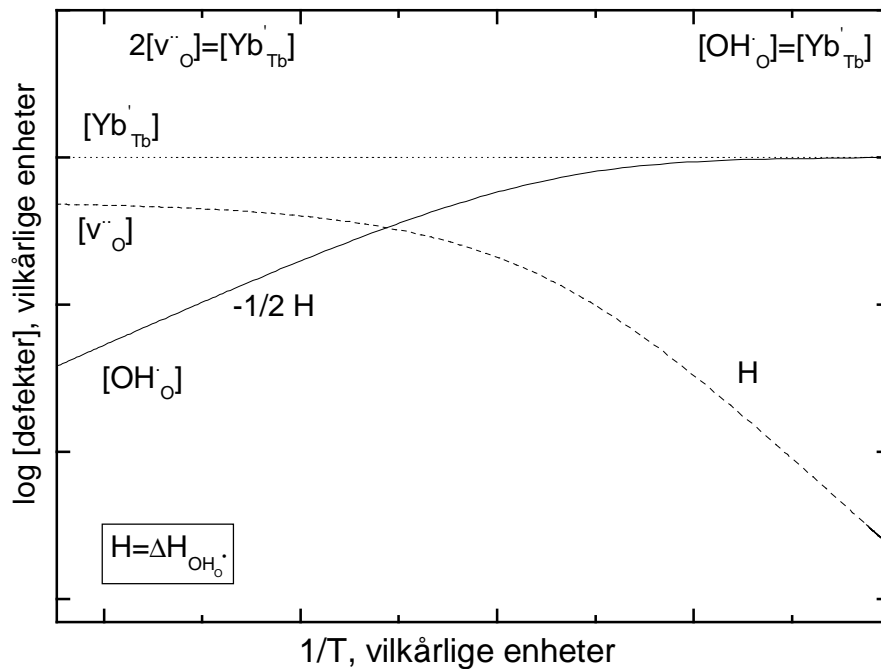
kompeniserer doping, og defektsituasjonen vil være som beskrevet i kapitlet 2.3.2. Fra lign. 2.28 fås at protonkonsentrasjonen da vil være proporsjonal med kvadratroten av likevektskonstanten for hydratiseringsreaksjonen:

$$[\text{OH}_\text{O}^\bullet] \propto K_{\text{OH}_\text{O}}^{\frac{1}{2}} = K_0^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}\Delta H_{\text{OH}_\text{O}}}{RT}\right) \quad (2.43)$$

Ved lave temperaturer vil defektsituasjonen være beskrevet som i kapittel 2.3.3, og oksygenvakanskonsentrasjonen er omvendt proporsjonal med likevektskonstanten  $K_{\text{OH}_\text{O}}$ . Fra lign. 2.32 kan temperaturavhengigheten til konsentrasjonen av oksygenvakanser beskrives ved:

$$[\text{V}_\text{O}^{2\bullet}] \propto K_{\text{OH}_\text{O}}^{-1} = K_0^{-1} \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{OH}_\text{O}}}{RT}\right) \quad (2.44)$$

Disse to defektsituasjonene ved høy og lav temperatur, er vist ved Brouwerdiagrammet i figur 2.4:

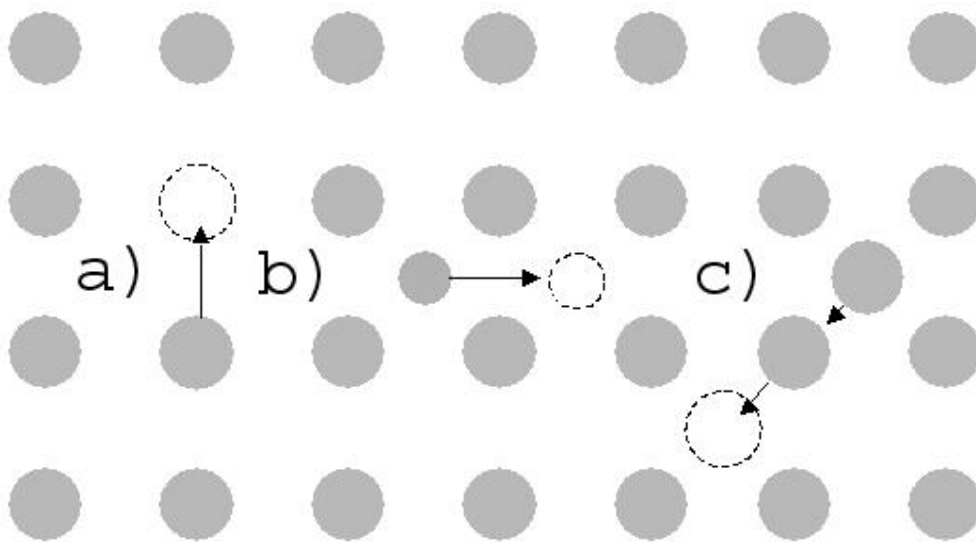


Figur 2.4 Brouwerdiagram for temperaturavhengighet

## 2.5 Diffusjon

### 2.5.1 Gitterdiffusjon

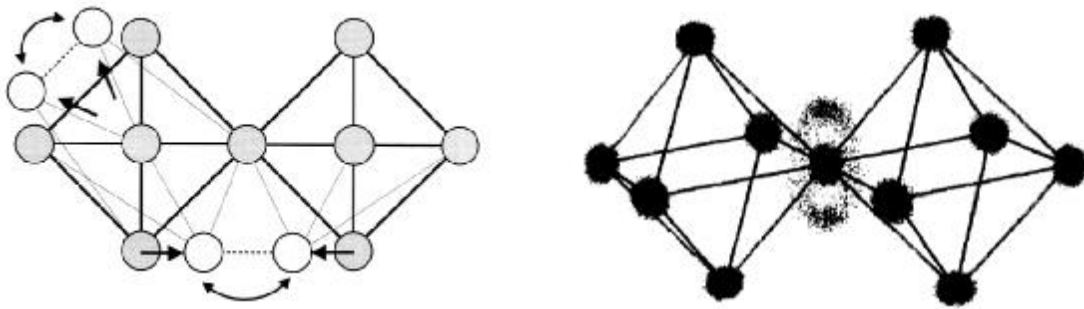
Diffusjon kan foregå i korn, over korngrenser, langs korngrenser eller dislokasjoner. De to sistnevnte er som regel de raskeste, da det allerede er stor uorden her, og blir ofte kalt høydiffusjonsveier. Denne oppgaven konsentrerer seg derimot om å forstå mekanismene til gitter- eller bulkdiffusjon som foregår inne i korn og ved hjelp av punktdefekter. Avhengig av materialets struktur og type punktdefekter er de tre enkleste formene for gitterdiffusjon vist i figur 2.5: Vakansmekanisme(a) går ut på at et atom forflytter seg til en uokkupert gitterplass. Interstitiell mekanisme(b) kalles det når et atom beveger seg på mellomgitterplasser. Vekselvirkende interstitiell mekanisme(c) forgår ved at et atom på en interstitiell plass skyver et atom på en normal gitterplass inn i en interstitiell plass og overtar gitterplassen. Bevegelsen kan være lineær, som vist i figuren, eller ikke-lineær dersom atomet forflyttes i en annen retning enn den det interstitielle atomet i utgangspunktet bevegde seg i.



Figur 2.5 Skjematisk fremstilling av: a) vakansmekanisme, b) interstitiell mekanisme, c) lineær vekselvirkende interstitiell mekanisme

## 2.5.2 Protondiffusjon

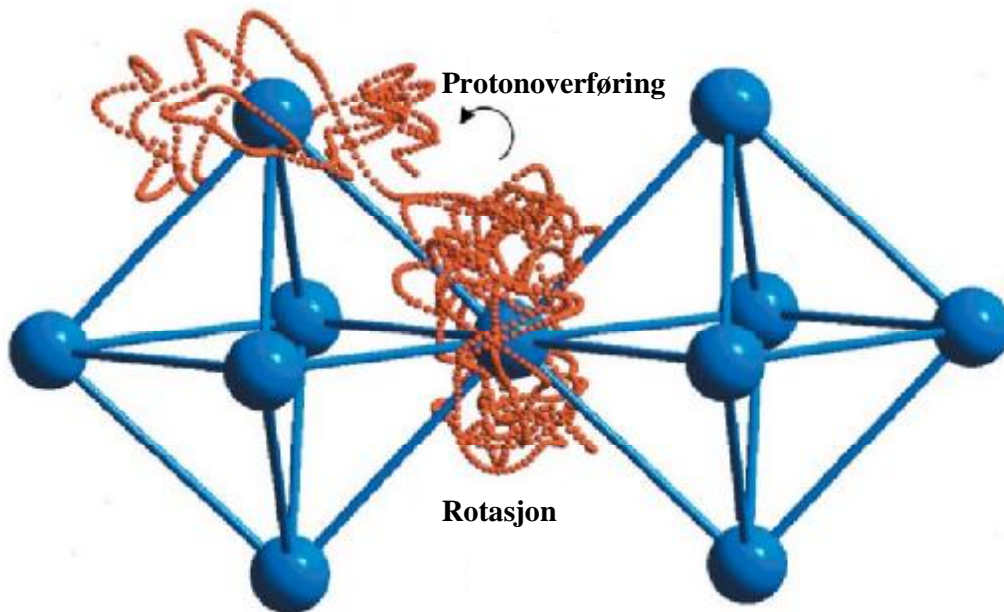
Som allerede nevnt, vil et proton befinne seg innenfor elektronskyen til vertsatomet. Dette fører til at protoner vil diffundere gjennom strukturen på en annen måte enn ved de mekanismene som er nevnt ovenfor. Diffusjonsmekanismen for protoner i perovskitter er funnet å være Grotthus-, eller; som den også kalles, fritt protonmekanismen[6]. Mekanismen er enkelt beskrevet ved at protonet hopper fra vertsatom til vertsatom, og i en perovskitt som  $\text{BaTbO}_3$  vil protonet bevege seg mellom oksygenionene. Protondiffusjonen består av to trinn: reorientering og overføring.. Reorienteringen skjer ved at protonet roterer hurtig om vertsatomet det er assosiert med. Overføring innebærer at oksygenatomet protonet sitter på og et nærliggende oksygen må komme såpass nær hverandre at protonet kan etablere en binding med sin nye vert. Bindingen til oksygenet som protonet sitter på, må strekkes og/eller bøyes. Overføringen kobles til dynamikken av det lokale oksygengitteret på grunn av lang avstand mellom nabo-oksygen og sterk lokalisering av protonet innen elektronskyen til oksygenet. Avstanden mellom oksygenatomene oscillerer og kompresjon kan bidra til overføring. For overføringer innen samme oktaeder kreves store gitterkonstanter, for overføringer mellom oktaeder kreves mindre gitterkonstanter[7]. Dette kommer av frastøtning mellom protonet og sentralatomet i oktaederet. Overføringsdelen av diffusjonen har ofte blitt ansett som det hastighetsbestemmende trinnet for protonledningen. Senere forskning tyder på at dette stemmer best for kubiske perovskitter[7], mens for perovskitter med redusert symmetri, kan reorientering og overføring ha aktiveringsenergier i samme størrelsesorden. Det forventes at isotoputbytte vil gi en differanse i aktiveringsenergien til protonoverføringstrinnet[7]. Ved å undersøke dette, kan man få indikasjoner på hvilket trinn for mobiliteten som er hastighetsbestemmende. Overføring og reorientering av protonet er vist i illustrasjoner fra Kreuer[8] og Münch *et. al.*[9] i henholdsvis figur 2.6a) og b).



Figur 2.6 a) Protonoverføring mellom oksygenioner i oktaederet. Overføringen kan skje innen et oktaeder eller mellom nabo-oktaedere. Illustrasjon hentet fra [8].

b) Illustrasjon av protonets bevegelse om vertsatomet ved  $T=900\text{ K}$  (smultring om hjørnedelende O-atom). Illustrasjon hentet fra [9].

En simulering av et protoners bevegelser under diffusjon er illustrert i figur 2.7. Simuleringen er basert på kvantemekaniske beregninger for et proton i kubisk bariumcerat;  $\text{BaCeO}_3$  [10].



Figur 2.7 Protondiffusjon vist i to trinn: rotasjon om vertsatomet og selve overføringen til et nabooksygen. Illustrasjon hentet fra Kreuer [10].

### 2.5.3 Diffusjon i konsentrasjonsgradient

For endimensjonal diffusjon av partikler, sier Ficks 1. lov at i en konstant konsentrasjonsgradient for speciet  $i$ ;  $dc_i/dx$ , vil partikkelfluksen  $j_i$  være gitt ved:

$$j_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (2.45)$$

der  $D_i$  er diffusjonskoeffisienten.

Generelt er transport av en type partikler  $i$  gjennom et plan under drivkraften  $F$  gitt ved

$$j_i = c_i v_i \quad (2.46)$$

der  $c_i$  er volumkonsentrasjonen og  $v_i$  er drift eller hastighet for speciet  $i$ . For ukorreletert bevegelse er driften proporsjonal med drivkraften  $F$ :

$$v_i = B_i F \quad (2.47)$$

der  $B_i$  er bevegeligheten eller partikkelmobiliteten til speciet  $i$ . Drivkraften er gitt ved den negative potensialgradienten;

$$F = -\frac{dP}{dx} \quad (2.48)$$

Kombinert gir ligning 2.46, 2.47 og 2.48:

$$j_i = c_i v_i = -c_i B_i \frac{dP}{dx} \quad (2.49)$$

Ved å erstatte potensialgradienten med gradient i kjemisk potensiale, fås

$$j_i = -c_i B_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (2.50)$$

Kjemisk potensiale er gitt ved

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln a_i \quad (2.51)$$

der  $\mu_i^0$  er standard kjemisk potensiale for partikkelen  $i$ ,  $k$  er Boltzmanns konstant og  $a_i$  er aktiviteten til speciet  $i$ . Ved å anta ideelle betingelser, kan aktiviteten settes lik konsentrasjonen av  $i$ ,  $c_i$ . Gradient i kjemisk potensiale blir da gitt ved:

$$\frac{d\mu_i}{dx} = \frac{d}{dx} (\mu_i^\circ + kT \ln c_i) = kT \frac{d \ln c_i}{dx} \quad (2.52)$$

Da  $d \ln x = \frac{dx}{x}$ , blir uttrykket i ligning 2.50 lik:

$$j_i = -B_i kT \frac{dc_i}{dx} \quad (2.53)$$

$B_i kT$  kalles diffusjonskoeffisienten;  $D_i$ :

$$D_i = B_i kT \quad (2.54)$$

Kombinert ved ligning 2.53 gir dette uttrykket for Ficks 1. lov som vist i ligning 2.45:

$$j_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (2.45)$$

Denne ligningen gjelder under ideelle betingelser der konsentrasjon istedenfor aktivitet kan benyttes, ved andre tilfeller benyttes ligning 2.50.

## 2.6 Elektrisk ledningsevne

### 2.6.1 Transport i elektrisk felt

For ladete partikler vil en gradient i elektrisk potensiale;  $E = -d\Phi/dx$ , være drivkraft for transport av ladningene:

$$F = -z_i e \frac{d\Phi}{dx} = z_i e E \quad (2.55)$$

der  $z_i e$  er ladning på partikkelen. Fluks av partikler av type  $i$  er gitt ved produktet av konsentrasjonen av, partikkelmobiliteten til og drivkraften som virker på speciet  $i$ :

$$j_i = c_i B_i F = z_i e c_i B_i E \quad (2.56)$$

Netto ladningstransport som følge av partikkelfluks genererer elektrisk strøm.

Strømtettheten;  $I_i$ , er gitt ved

$$I_i = j_i (z_i e) = (z_i e)^2 c_i B_i E \quad (2.57)$$



Mobilitet til ladningsbæreren  $i$  er gitt ved produktet av mobilitet til partikkel og dens ladning;

$$u_i = z_i e B_i \quad (2.58)$$

slik at strømtettheten kan skrives

$$I_i = z_i e c_i u_i E = \sigma_i E \quad (2.59)$$

Ledningsevnen som skrives seg fra speciet  $i$  er da gitt ved

$$\sigma_i = z_i e c_i u_i \quad (2.60)$$

Ligning 2.59 er et annet uttrykk for Ohms lov, der  $\sigma$  er den resiproke motstanden med  $S \text{ cm}^{-1}$  eller  $(\Omega \text{ cm})^{-1}$  som enhet. Dersom flere typer partikler bidrar til den totale ledningsevnen;  $\sigma_{\text{tot}}$ , vil partiellledningsevnen til hver ladningsbærer;  $\sigma_i$ , kunne angis ved hjelp av dens transporttall;  $t_i$ :

$$\sigma_i = \sigma_{\text{tot}} t_i \quad (2.61)$$

I en forbindelse som bariumterbat er det nyttig å skille mellom ionisk;  $\sigma_{\text{ion}}$ , og elektronisk ledningsevne,  $\sigma_{\text{el}}$ :

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{el}} = \sigma_{\text{tot}} (t_{\text{ion}} + t_{\text{el}}) \quad (2.62)$$

der  $t_{\text{ion}} = t_{\text{anion}} + t_{\text{kation}}$  er transporttallet for ioniske species og  $t_{\text{el}} = t_n + t_p$  er transporttallet for elektroniske species.

## 2.6.2 Sammenheng mellom diffusjon og ledningsevne

Ved å kombinere ligningene for diffusjonskoeffisient, mobilitet og strømtetthet (2.54, 2.58 og 2.59), fås sammenhengen

$$D_i = u_i \frac{kT}{z_i e} = \sigma_i \frac{kT}{c_i z_i^2 e^2} \quad (2.63)$$

Denne ligningen kalles Nernst-Einstein-relasjonen, og forbinder uttrykkene for diffusjonskoeffisienten for vilkårlig diffusjon, mobilitet og elektrisk ledningsevne til en og samme ladningsbærer sammen.

### 2.6.3 Ledningsevns temperaturavhengighet

Fra ligning 2.60 følger det at ledningsevns temperaturavhengighet bestemmes av temperaturavhengigheten til ladningsbærerens konsentrasjon og mobilitet. For konsentrasjon er dette diskutert i kapittel 2.2. For mobiliteten til speciet  $i$  kan temperaturavhengighet formuleres slik:

$$u_i = u_i^0 \frac{1}{T} \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{mob},i}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{mob},i}}{kT}\right) = u_i^{0/} \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{mob},i}}{kT}\right) \quad (2.64)$$

der  $u_i^{0/}$  inneholder mobilitetsentropien og  $\Delta H_{\text{mob},i}$  er aktiveringsenergien for mobiliteten. Denne entalpien kan også sees på som energibarrieren speciet må overkomme for å kunne bevege seg fra en posisjon til en annen. Mekanismen kalles hoppemodellen, da formen på ligningen antar at speciet beveger seg ved en aktivert hoppeprosess.

Hele uttrykket for den totale ledningsevnen blir som følger:

$$\sigma_{\text{tot}} = \sum_i z_i e c_i u_i = \sum_i z_i e c_i u_i^{0/} \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{mob},i}}{kT}\right) \quad (2.65)$$

### 2.6.4 Elektrokjemisk transport

Transport som foregår der både en gradient i kjemisk potensiale og en gradient i elektrisk potensiale er tilstede, kalles elektrokjemisk transport. Total transport er gitt ved summen av bidragene fra disse to gradientene. Strømtettheten fra transport i en gradient i kjemisk potensiale, er gitt ved partikkelfluksen av speciet  $i$  (ligning 2.50) multiplisert med ladningen:

$$I_i = -j_i(z_i e) = -c_i(z_i e) \frac{D_i}{kT} \frac{d\mu_i}{dx} = -c_i u_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (2.66)$$

Strømtettheten fra transport i en gradient i elektrisk potensiale er gitt ved ligning 2.59.

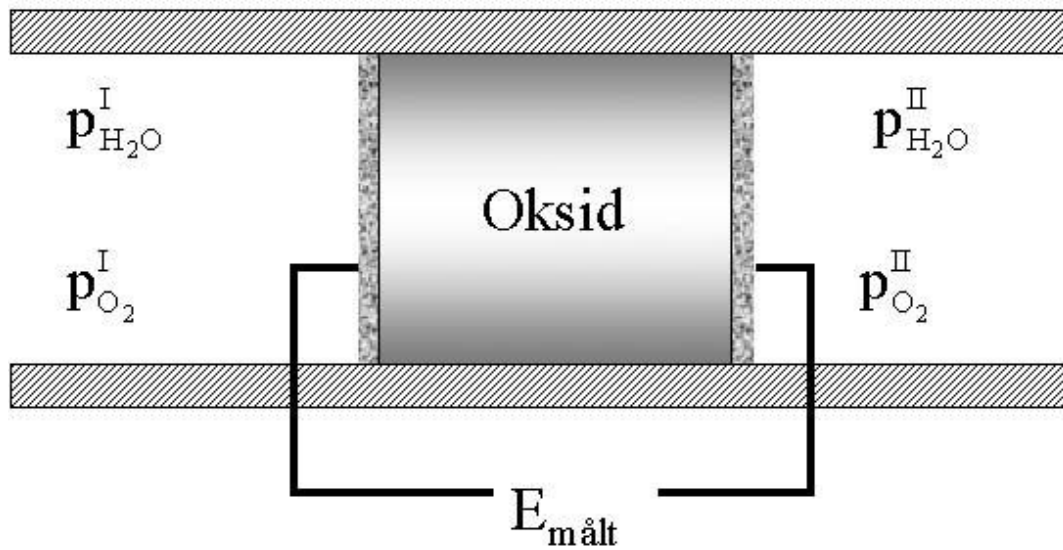
Total strømtetthet fra transport av speciet  $i$  blir da:

$$I_{i,\text{tot}} = -c_i u_i \frac{d\mu_i}{dx} + z_i e c_i u_i \frac{d\Phi}{dx} = -c_i u_i \left( \frac{d\mu_i}{dx} + z_i e \frac{d\Phi}{dx} \right) = -c_i u_i \frac{d\eta_i}{dx} \quad (2.67)$$

der  $\eta_i = \mu_i + z_i e \Phi$  er det elektrokjemiske potensialet.

## 2.6.5 Transporttallmålinger

Ved studier av elektrisk ledningsevne til uorganiske forbindelser kan det være ønskelig å skille elektroniske og ioniske bidrag. Elektroniske species vil på grunn av høy mobilitet ofte dominere den totale ledningsevnen, selv om de regnes som minoritetsdefekter i forhold til ioniske defekter med hensyn på konsentrasjon. En måte å skille bidrag til ledningsevne fra de ulike ladningsbærerne, er ved hjelp av transporttallmålinger. Disse målingene kan blant annet utføres ved å benytte en elektrokjemisk celle som er vist skjematisk i figur 2.8. Ved å la enten vanndamp- eller oksygenpartialtrykket være forskjellig på de to sidene av prøven, fås en konsentrasjonscelle og resulterende spenning;  $E_{\text{målt}}$ , over prøven vil kunne fortelle noe om transporten gjennom prøven.



Figur 2.8 Skjematisk tegning av elektrokjemisk celle for måling av transporttall for ioner, protoner og elektroner.

En forutsetning for transporttallmålinger er at ingen strøm trekkes fra eller tilføres cellen. Slik kan  $I_{\text{tot}}$  settes lik null og ligning 2.67 blir:

$$-\sum_k c_k u_k \frac{d\mu_k}{dx} = \sum_k z_k e c_k u_k \frac{d\Phi}{dx} = \frac{d\Phi}{dx} \sum_k z_k e c_k u_k \quad (2.68)$$

Ved å løse 2.68 med hensyn på gradient i elektrisk potensiale, fås følgende:

$$\frac{d\Phi}{dx} = -\sum_k (c_k u_k \frac{d\mu_k}{dx} / z_k e c_k u_k) = -\sum_k (\sigma_k \frac{d\mu_k}{dx} / \sum_k z_k e \sigma_k) \quad (2.69)$$

Fra ligning 2.61 kan vi innføre størrelsen transporttall i ligning 2.69:

$$\frac{d\Phi}{dx} = -\frac{1}{e} \sum_k \frac{t_k}{z_k} \frac{d\mu_k}{dx} \quad (2.70)$$

Ved å integrere denne ligningen over tykkelsen av prøven, oppnås forskjellen i det elektriske potensialet fra I til II:

$$E_{II-I} = \int_I^{II} \frac{d\Phi}{dx} = -\frac{1}{e} \int_I^{II} \sum_k \frac{t_k}{z_k} d\mu_k \quad (2.71)$$

Denne ligningen beskriver sammenhengen mellom målt elektrisk potensiale, gradient i kjemisk potensiale over prøven og transporttallene til ladningsbærerne i prøven. For bariumterbat vil ligning 2.71 se slik ut:

$$E_{II-I} = -\frac{kT}{e} \int_I^{II} \left( \frac{t_{ion}}{4} d \ln p_{O_2} - \frac{t_{H^+}}{2} d \ln p_{H_2O} \right) \quad (2.72)$$

Ved små gradienter i oksygen- og vanndamppartialtrykk, antas transporttallene å være konstant over hele prøven, og ligning 2.72 kan integreres:

$$E_{II-I} = \frac{kT}{e} \left( \frac{t_{ion}}{4} \ln \frac{p_{O_2}^{II}}{p_{O_2}^I} - \frac{t_{H^+}}{2} \ln \frac{p_{H_2O}^{II}}{p_{H_2O}^I} \right) \quad (2.73)$$

For å finne det ioniske transporttallet, lages en gradient i oksygenpartialtrykk, mens vanndamppartialtrykket holdes konstant, og omvendt når protonisk transporttall skal bestemmes. Ladningstransport som ikke skriver seg fra ioniske species, antas å komme fra elektroniske species.

## 2.7 Impedansspektroskopi

Når en likespenning settes over en prøve, vil positivt ladete species migrere mot negativ pol og omvendt. Dette krever fullstendig reversible elektroder, ellers vil det

hope seg opp ladete species ved elektrodene. Opphopningen vil påvirke det elektriske feltet, og fører til at den totale strømmen gjennom systemet avtar med tiden. Selv om ledningsevne ideelt sett skal måles ved likespenning, er dette grunnen til at det ikke er praktisk gjennomførbart. Fenomenet kalles polarisering og kommer fra forflytning av elektronskyer i atomene, ioner som migrerer og dipoler som roterer. De forskjellige bestanddelene av prøven vil polariseres med ulik hastighet. For eksempel beveger ladning seg som regel raskere ved hjelp av elektroner enn med ioner, eller langs korngrenser enn over korngrenser. Elektriske ledningsevнемålinger på polykrystallinske materialer utføres derfor ofte med vekselspennings(AC-)metoden. For å finne frekvensområdet for AC-målingene der motstanden tilsvarer den sanne bulkledningsevnen, måler man over et stort frekvensområde, tolker seg frem til ekvivalenskretsen til materialet og ekstraherer data om kapasitans og motstand i elektrode, korngrenser og bulk.

Hvordan en strøm,  $I$ , gjennom en komponent vil oppføre seg, avhenger av type komponent. Dersom  $E$  er spenningen over og  $Z$  er vekselstrømmotstanden i en komponent, gjelder uttrykket

$$I = \frac{E}{Z} \quad (2.74)$$

for alle typer komponenter. For en ren ohmsk motstand er  $Z=R$  og ligning 2.74 blir da Ohms lov. For en ren kondensator, som ikke vil la DC-strøm passere, er  $Z = -\frac{j}{\omega C}$ , der  $j$  er det imaginære tallet  $\sqrt{-1}$ ,  $\omega$  er vinkelfrekvensen;  $\omega=2\pi f$  og  $C$  er kapasitansen. For seriekoblinger har vi at

$$Z = R + jX \quad (2.75)$$

der  $R$  er ohmsk motstand og utgjør den reelle delen, mens  $X$  er reaktans (reaktiv elektrisk motstand) og er impedansens imaginære del, for eksempel impedansen til en kondensator. For parallellkoblinger får vi at

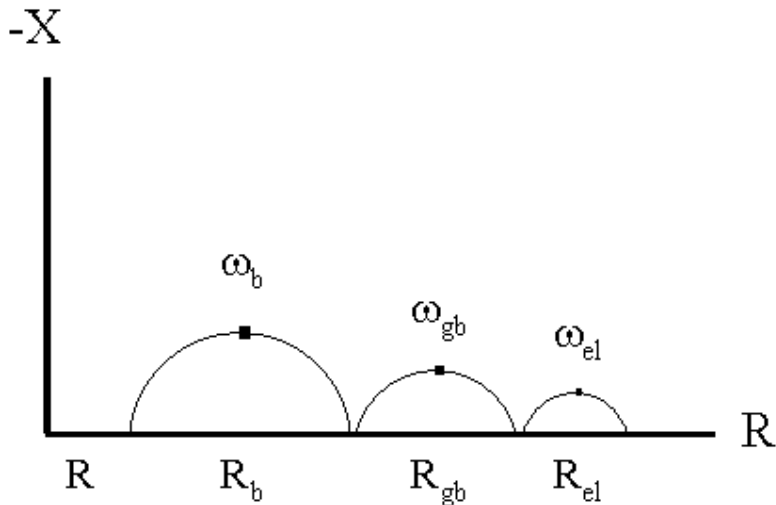
$$Y = \frac{1}{Z} = G + jB \quad (2.76)$$

der  $Y$  er admittans, og altså den resiproke komplekse impedansen.  $G$  er konduktans og kalles også for ledningsevnen, mens  $B$  (susceptans) utgjør imaginært ledd.

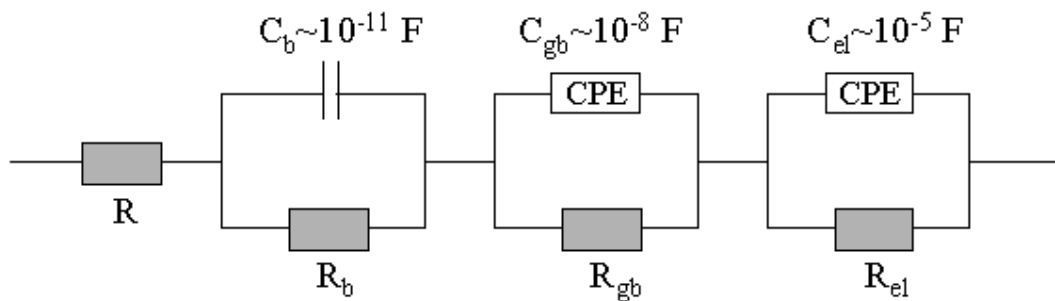
Susceptansen til en kondensator er gitt ved

$$B = \omega C \quad (2.77)$$

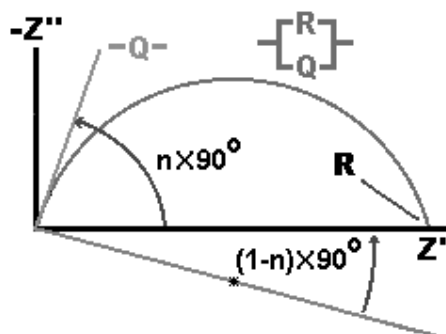
der  $C$  er kapasitansen og  $\omega$  er vinkelfrekvensen ( $2\pi f$ ).



Figur 2.9 Nyquist-diagram av impedans slik det kan se ut for en ionisk leder. De tre halvsirklene tilsvarer motstand i bulk, korngrenser og elektrodeprosesser, og karakteristisk frekvens er avmerket for hver.



Figur 2.10 Typisk ekvivalentkrets for en ionisk leder, og som kan tenkes å gi et resultat som i figur 2.9



Figur 2.11 Nyquist-diagram som viser:

-et serielt CPE-element (rett linje merket med Q). Linjen danner en vinkel ( $n \times 90^\circ$ ) med x-aksen.

- en motstand R i parallell med et CPE-element (halvsirkel). Sentrum til halvsirkelen er forflyttet fra x-aksen med en vinkel på  $(1-n) \times 90^\circ$ . Illustrasjon hentet fra [11].

En grafisk fremstilling i et Nyquist-diagram for en typisk måling på en ionisk leder, der impedansens reelle og imaginære del angis, er vist i figur 2.9. En ekvivalentkrets som vist i figur 2.10 kan tenkes å gi et slikt resultat. I et polykrystallinsk materiale vil størrelsen på korn og korgrenser og orientering av korgrenser være ulike. Kun bulk er ensartet gjennom hele materialet, og vil derfor kunne representeres med en ren RC-enhet, som vil gi en perfekt halvsirkel i diagrammet. Ulike størrelser på for eksempel korgrenser, vil gi flere resultater for samme type kretselement. For slike elementer, som ikke er ensartete gjennom hele prøven, vil halvsirkelene være noe nedtrykt, se figur 2.11, slik at de mer korrekt kan representeres ved hjelp av et såkalt konstant fase-element (CPE) som representeres med en Q i ekvivalenskretsen. Impedansen til en CPE er gitt ved:

$$\frac{1}{Z} = Y = Q^\circ (j\omega)^n \quad (2.78)$$

der  $Q^\circ$  er verdien av admittansen ( $\frac{1}{|Z|}$ ) når  $\omega=1$  rad/s, og  $n \in [0,1]$  beskriver hvor mye

sentrum til halvsirkelen er forflyttet fra x-aksen, se figur 2.11.  $n=1$  betyr at CPE er

impedansen til en ren kapasitans  $Z = -\frac{j}{\omega C}$ .

Støy fra instrumenter og ledninger kan under måling av impedans gi induktans, og kan resultere i at måleverdier faller innenfor fjerde kvadrant i et Nyquist-diagram. Denne

typen induktans er ofte i størrelsesorden noen mikroHenry ( $\mu\text{H}$ ). Resistans i elektroder kan føre til at halvsirkelen for bulk ikke treffer origo slik det er vist i figur 2.9. Både en slik induktans og en slik motstand opptrer som et serielt ledd i ekvivalenskreten, som vist for resistans i måleinstrumenter i figur 2.10.



### 3. Litteraturoversikt

#### 3.1 Høytemperatur protonledere med perovskitt-type struktur

Takahashi og Iwahara[3] oppdaget i 1980 høytemperatur protonledere, da de fant at  $\text{SrZrO}_3$ -baserte oksider kunne løse opp hydrogen som protondefekter i strukturen. Selv ved  $1000^\circ\text{C}$  dominerte protonene materialets ioniske ledningsevne. Dette var en stor fordel i forhold til tidligere kjente protonledere, da den høye brukstemperaturen førte til at elektrodeprosessene ble raskere og mobiliteten økte. Iwahara et al.[12] rapporterte året etter lignende funn for  $\text{SrCeO}_3$ . Det ble i ettertid funnet protontransport i flere perovskitter og sjeldne jordarts-oksider(se [13] for en oversikt). Perovskitter som jordalkalicerater og -zirkonater har hittil blitt kjent for å ha den høyest målte protonledningsevnen i denne typen materialer.

En anvendbar protonleder vil ha en balansert kombinasjon av høy protonkonsentrasjon, kjemisk stabilitet og høy protonmobilitet. For praktiske anvendelser behøves en protonledningsevne over ca.  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ [14].

#### 3.2 Bariumterbat

Opprinnelig lå interessen for  $\text{BaTbO}_3$  i stoffets magnetiske egenskaper, og det er blitt brukt som isolator og barrieremateriale i forhold til anvendelse av høytemperatur superlederen  $\text{YBaCu}_2\text{O}_7$ [15]. I 1998 oppdaget Arons[16] at forbindelsen har høyt opptak av vann ved lave temperaturer. Da den også har samme strukturtype som jordalkalicerater og -zirkonater, meldte følgelig interessen seg for  $\text{BaTbO}_3$  som en mulig protonleder.

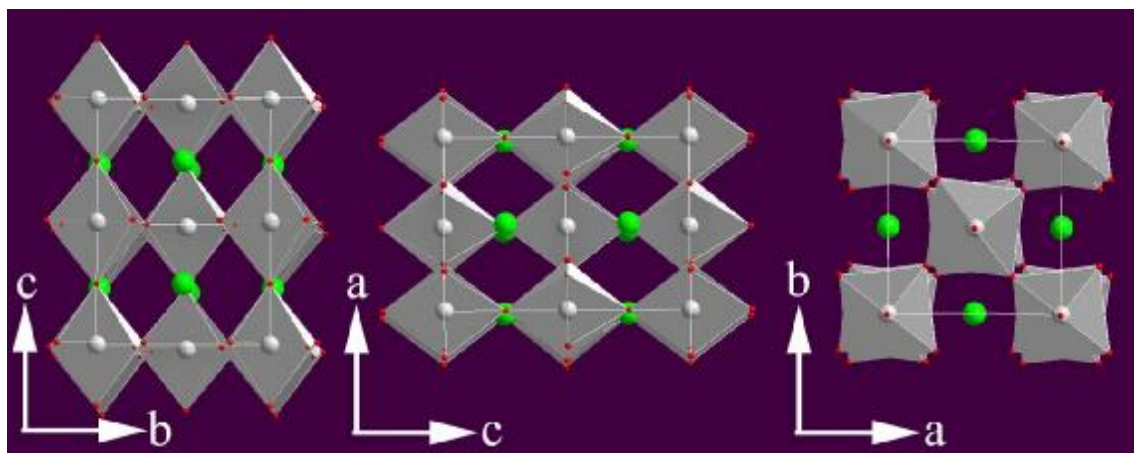
### 3.2.1 Struktur

Bariumterbat,  $\text{BaTbO}_3$ , er rapportert med tre lignende perovskitt-type strukturer. Romgrupper, gitt ved Hermann-Mauguin-symboler, og tilhørende strukturtyper som er blitt oppgitt, er  $R\bar{3}c$ ; rhombohedral[17],  $\text{Pnma}$ ; ortorombisk[18, 19] og  $I4/mcm$ ; tetragonal[20]. Alle undersøkelsene er gjort med nøytrondiffraksjon. Metoden er mer pålitelig ved strukturbestemmelser enn røntgendiffraksjon, da nøytroner detekterer lette atomer bedre enn røntgenstråler.

Den ortorombiske strukturen ble i [19] argumentert som mer korrekt i forhold til den rhombohedrale, i og med at refleksen for hkl-verdiene 220, som for rhombohedral struktur er en enkeltrefleks, er splittet i to; 220 og 004. På den andre siden hevder Fu[20] at Tezuka[18] ikke gir noen grunn til hvorfor strukturen ble indeksert til  $\text{Pnma}$  foran  $R\bar{3}c$ . Fu viser med detaljerte sammenligninger av beregninger og målinger at overensstemmelse med tetragonal struktur er bedre enn for ortorombisk. I en senere artikkel viser Fu[21] at  $\text{BaTbO}_3$  gjennomgår temperaturinduserte faseoverganger mellom 40 og 773 K. Opp til 280 K er forbindelsen ortorombisk( $\text{Ibmm}$ ) og går deretter over til å være tetraedrisk, som allerede nevnt. Ved 623 K får forbindelsen en tilnærmet primitiv kubisk struktur. Denne siste faseovergangen skjer kontinuerlig ved en gradvis redusering av rotasjonsvinkelen. Denne typen temperaturinduserte faseovergangen er forventet for perovskitter hvis deformering kun ligger i tilting av oktaedrene.

Romgruppen for terbatet, gitt ved Hermann-Mauguin-symboler, er  $I4/mcm$  (nr. 140). Ba ligger i Wyckoff-posisjonen 4b, Tb i 4c, mens oksygenionene ligger i 4a og 8h. Strukturen kan ses på som oppbygd av lag med tetteste kulepakking av  $(\text{BaO}_3)$  med Tb i  $\frac{1}{4}$  av oktaederhullene slik at terbiumionet kun har oksygen som nærmeste naboer. Alternativt kan strukturen betraktes som hjørnedelende  $\text{TbO}_6$ -oktaedre med bariumioner kubisk omgitt av disse oktaedrene. Strukturen sett langs de tre ortogonale aksene er vist i figur 3.1. Fra figuren ser man at oktaedrene er tiltet alternerende med og mot klokken (kalles antifase-tilting) om c-aksen i forhold til perfekt kubisk struktur. Glazernotasjonen for tiltingen er  $(a^0 a^0 c^-)$ . Dette gir de to ulike gitterposisjonene for oksygen beskrevet overfor, i motsetning til kubisk perovskittstruktur som kun har én

ekvivalent posisjon for oksygen. Tabell 3.1 viser gitterparametrene til strukturen i tillegg til å angi avstanden mellom atomene i forbindelsen.



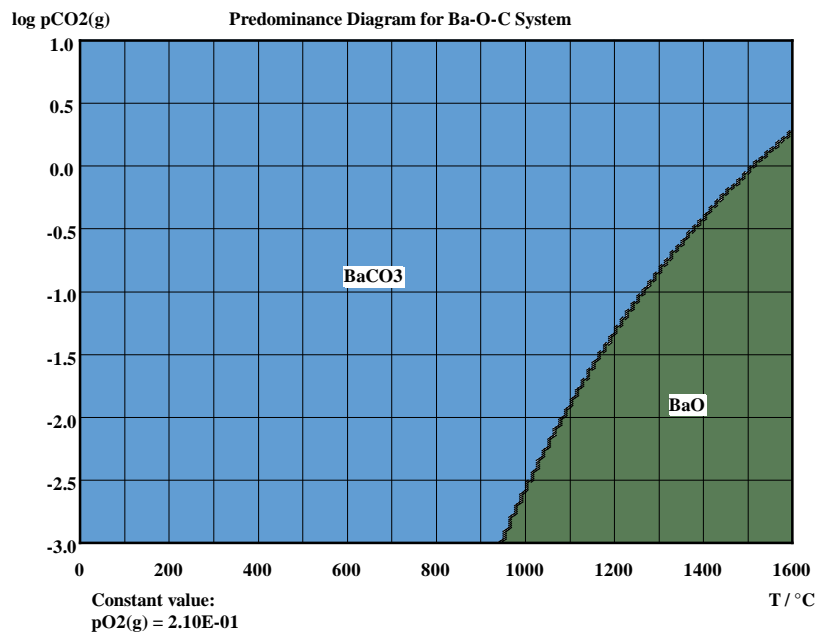
Figur 3.1 Strukturen til  $\text{BaTbO}_3$ , sett parallelt langs alle aksene (aksen man ser langs peker vinkelrett ut av bildeplanet). O-atomer er i hjørnene av oktaederne, Tb-atomer inni oktaederne og Ba-atomer ligger mellom oktaederne.

Tabell 3.1 Oversikt over gitterparametere og atomavstander for bariumterbat ved romtemperatur(tetraedrisk struktur).

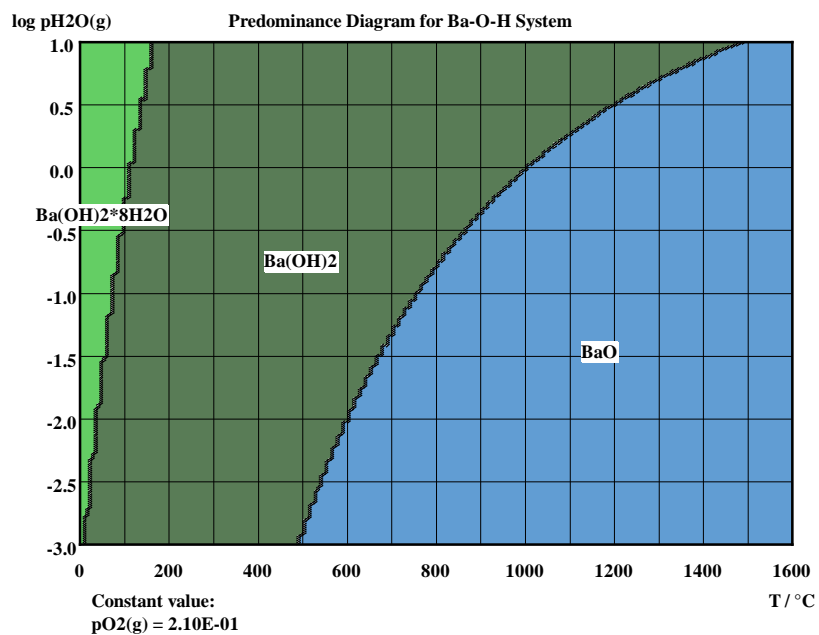
Gitterkonstanter(Å)		Atomavstander(Å)				
a=b	c	Ba-O(1)	Ba-O(2)	Tb-O(1) / Tb-O(2)	O(1)-O(1)	O(1)-O(2)
6.048	8.586	2.849	3.024	2.155	3.041	3.047

### 3.2.2 Stabilitet

Barium er et basisk element, og følgelig har bariumterbat stor affinitet mot vann og karbondioksid. Bariumterbat er rapportert stabilt i oksiderende og inert atmosfære[22]. Stabilitetsdiagrammer beregnet med HSC[23] for bariumkarbonat og –hydroksid i forhold til bariumoksidet i en atmosfære med 0.21%  $\text{O}_2(\text{g})$  er vist i figur 3.2 og 3.3.



Figur 3.2 Stabilitetsdiagram for BaO i forhold til  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Log  $p(\text{CO}_2) = -1.5$  tilsvarer mengden karbondioksid i luft.



Figur 3.3 Stabilitetsdiagram av BaO i forhold til  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Log  $p(\text{H}_2\text{O}) = -1.65$  tilsvarer fuktig atmosfære brukt i eksperimentene.

BaTbO<sub>3</sub> ble undersøkt ved hjelp av infrarød spektroskopi etter behandling i en gassblanding bestående av  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  i temperaturområdet 500-900°C, og det ble bekreftet at karbonat dannes[22]. Stabilitetsdiagram for selve terbatet var det ikke

mulig å beregne, da kun dannelsesentalpi er oppgitt i litteraturen, som for bariumterbat er gitt ved:  $\Delta_f H_m^\circ(\text{BaTbO}_3, \text{cr}, 298.15 \text{ K}) = -(1610.0 \pm 2.6) \text{ kJ mol}^{-1}$ [24], og for terbiumoksid er gitt ved:  $\Delta_f H^\circ(\text{Tb}_2\text{O}_3, \text{cr}, 298.15 \text{ K}) = -(1865.2 \pm 6.0) \text{ kJ mol}^{-1}$ [25].

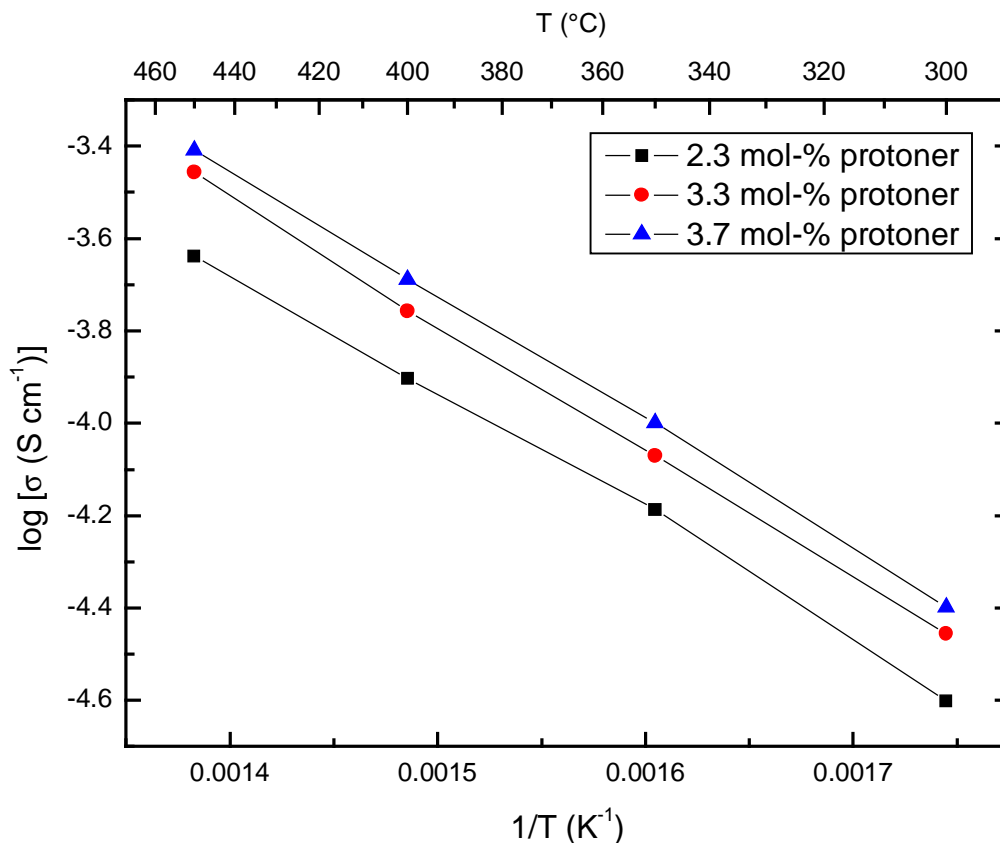
### 3.2.3 Ledningsevne og hydratisering

Det fins kun få rapporter om ledningsevne i  $\text{BaTbO}_3$ , da forbindelsen er et relativt nytt og utforsket materiale innen kategorien protonledere. Ved en undersøkelse av magnetiske egenskaper til In-dopet  $\text{BaTbO}_3$  i 1998, fant Arons[16] at forbindelsen kunne fylle vakanser med vann helt opp til den teoretiske grensen.  $\text{BaTbO}_3$  ble derfor foreslått som en mulig kandidat til høytemperatur protonleder. Han finner at doping med indium opp til 47% gir kun én fase-materiale og at In bare substituerer Tb på B-plass. Entalpi og entropi for hydratiseringsreaksjonen funnet ved termogravimetri ble i en publikasjon kort tid senere[26] rapportert til henholdsvis  $(-76 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$  og  $(-125 \pm 9) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Protonledningsevnen ble undersøkt ved impedansspektroskopi av  $\text{BaTbO}_3/40\% \text{ In}$  i tørr og i våt atmosfære med protonkonsentrasjon lik 2.3, 3.3 og 3.7 mol-%. Målingene ble gjort i temperaturområdet 100-450°C, hvor protonene var innefrosset. Bulkledningsevnen er vist i figur 3.4 nedenfor. Ved varmebehandling av  $\text{BaTbO}_3/40\% \text{ In}$  i fuktig  $\text{Ar/O}_2$ -blanding (80/20%) med  $p_{\text{H}_2\text{O}}=100 \text{ hPa}$  og langsom avkjøling i 16 timer fra 300 til 150°C finner Arons at strukturen fylles med protoner helt opp til den maksimale verdien  $\text{BaTb}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{O}_{2.6}(\text{OH})_{0.4}$ .

I en artikkel fra 1998 beskriver Schober[27] protonopptak i  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  målt ved termogravimetri. Forbindelsen har en perovskittlignende struktur med ordnete oksygenvakanser. Resultatene viser også her at forbindelsen kan ta opp vann til den maksimale teoretiske verdien, men at det under 300°C oppstår en ny fase som kan beskrives som  $\text{HBaInO}_3$ . Beregninger viser også at rundt 8% av protonene er assosiert og ikke tilgjengelig for diffusjon. På grunn av den høye dopantkonsentrasjonen (47% In substituert for Tb) som Arons bruker, er det mulig at han arbeider med en  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ -basert forbindelse istedenfor et akseptordopet  $\text{BaTbO}_3$ .

Schober beregner termodynamiske størrelser for opptak av proton ved tilpasning av

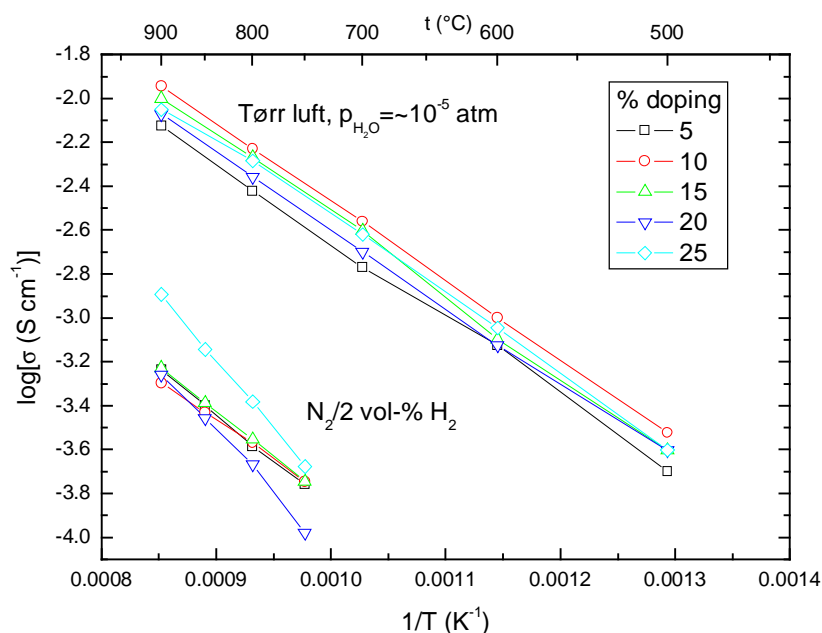
data fra termogravimetri. Verdien han kommer frem til for entalpi for inkorporering av assosierte protoner er det samme som Arons har funnet for hydratiseringsentalpien. Schobers verdi for mobile protoner er  $-29$  kJ/mol.



Figur 3.4 Bulkledningsevne i BaTbO<sub>3</sub>/40% In funnet av Arons[26]

Künstler et al.[22] rapporterte i 2000 en ny undersøkelse på In-dopet BaTbO<sub>3</sub> med fokus på ledningsevnen. Akseptordopingen var i området  $0.05 \leq x \leq 0.25$ , og målingene ble utført med firepunkts DC-metoden i tørr luft og N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (2 volum-% H<sub>2</sub>). Resultatene er gjengitt i figur 3.5, og viser at ledningsevnen øker med økende temperatur og oksygenpartialtrykk. Strukturen til In-dopet BaTbO<sub>3</sub> påvirkes ikke av vanndamppartialtrykk i temperaturområdet 500-950°C. Ved behandling av forbindelsen i fuktig atmosfære, observeres det strukturelle elementet OH ved infrarød spektroskopi. Det er uvisst hvilket temperaturområde som er undersøkt. I N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-blandingen ødelegges BaTb<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>, men det undersøkes ikke hvilke stoffer som dannes. Han hevder at ledningsevnen ikke påvirkes av vanndamppartialtrykket i

temperaturområdet 700-900°C, men viser ingen målinger som bekrefter dette. Kationinnholdet i sintret prøve ble undersøkt ved ICP-OES-analyse (Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrometry) og viste at terbiuminnholdet var høyere i sintret prøve enn i kalsinert pulver. Dette ble forklart med at både BaO og  $\text{In}_2\text{O}_3$  fordampet under sintring.



Figur 3.5 Ledningsevne i  $\text{BaTb}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-d}$  som rapportert av Künstler et. al.[22]

### 3.2.4 Brenselcellestudier

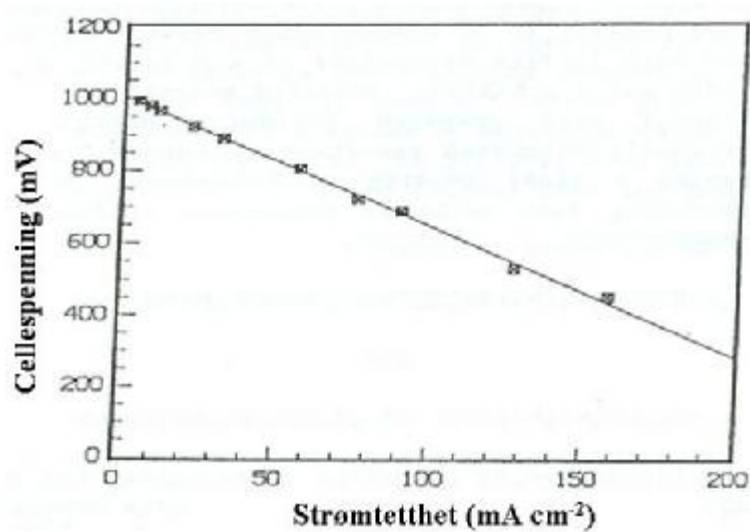
Cook et al.[28] utfører i 1991 brenselcelleforsøk med  $\text{BaTb}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_3$ . Brenselcellen som settes opp, er som følger:



Ved 600°C gir brenselcellen et åpen krets potensiale på 1.007 V og gjennomsnittlig transporttall beregnes til 0.87. Det konkluderes derfor at materialet er en ioneleder.

Figur 3.6 nedenfor viser en strømtetthet på  $120 \text{ mA cm}^{-2}$  med en celledspenning på 0.6 V ved 600°C. Stigningstallet til kurven ga en totalledningsevne til cellen på  $5.6 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ , og en ionisk ledningsevne på  $4.8 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ . Åpen krets potensialet til brenselcellen var stabilt i over 3 dager, men ved last sank arbeidsspenningen etter 12

timer. Aktiveringsenergien for ledningsevnen endres fra lav til høy temperatur. Under  $600^{\circ}\text{C}$  er denne gitt ved  $99.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , mens over denne temperaturen er aktiveringsenergien  $43.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dette betyr at ledningsevнемekanismen endres fra én type til en annen ved denne temperaturen.



Figur 3.6 Strøm-spenningskurve for brenselcelle med  $\text{BaTb}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_3$  ved  $600^{\circ}\text{C}$  som rapportert av Cook[28].

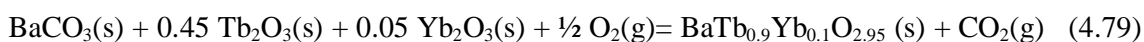


## 4. Eksperimentelt

### 4.1 Syntese

#### 4.1.1 Kerammetoden

Kerammetoden er den eldste og mest brukte syntesemetoden innen uorganisk kjemi. Metoden utføres med enkelt utstyr og enkle utgangsstoffer, men krever høy temperatur, da utgangsstoffene reagerer med hverandre i fast fase. Bariumterbat med 10% ytterbiumdoping på terbiumplass dannes etter følgende reaksjon:



Reaktantene må være i kontakt med hverandre, da produktet dannes ved hjelp av faststoffdiffusjon. Når produktfasen vokser, blir diffusjonsveien for reaktantene lenger, og reaksjonen stopper etter hvert opp. For å få homogent materiale ved bruk av kerammetoden, er det altså nødvendig å knuse stoffet mellom hver gang det temperaturbehandles, slik at nye, friske reaktantflater eksponeres.

Sintring er en prosess som øker tettheten til et materiale, og er nødvendig dersom man vil operere med prøver som ligner bulk mest mulig. Drivkraften for sintringen, det vil si at korn gror sammen og begynner å vokse, er energigevinsten ved reduksjon av overflateareal relativt til volumet. Høye temperaturer må benyttes og en vanlig huskeregel er å bruke ca 0.8 ganger smeltepunktet. Dette er som regel høyt nok for å få tilstrekkelig rask massetransport i et fast materiale.

#### 4.1.2 Prøvepreparering

$\text{BaTb}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ble fremstilt ved kerammetoden fra bariumkarbonat, terbium(III)oksid fremstilt fra  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  og ytterbium(III)oksid, se tabell 4.1 for detaljer.

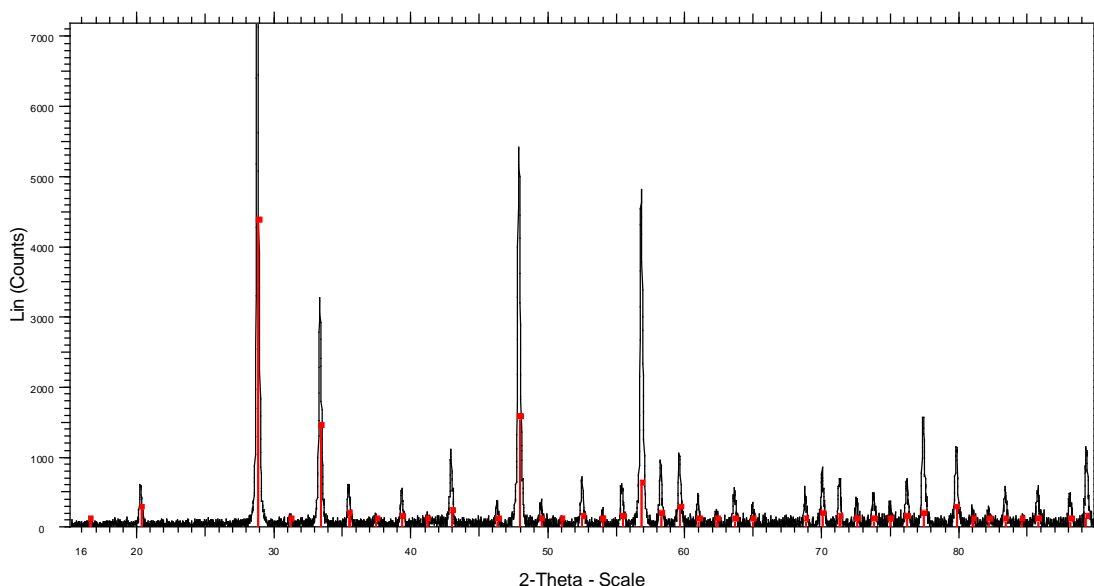
Tabell 4.1 Data for utgangsstoffer

Forbindelse	Fremstiller	Renhet	Analyseid
BaCO <sub>3</sub>	Fluka	>99.0%	Analysenr. 2846480189
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Molycorp, Inc.	>99.0%	Se appendiks 1
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich	99.99%	LOT CW01914BW

BaCO<sub>3</sub> ble varmebehandlet ved 150°C i 48 timer for å fjerne adsorbert CO<sub>2</sub>(g). De to resterende reaktantene ble tørket ved 80°C i en halv time for å fjerne overflatevann. Forbindelsene ble blandet i en kulemølle av agat med isopropanol i 15 minutter. Tre kuler med Ø=20 mm ble benyttet. Etter avdamping ble pulveret presset til en tablett og kalsinert ved 1200°C i 24 timer. Deretter ble tablett knust, møllet i 1 time og prosedyren ble gjentatt to ganger til for å oppnå fullstendig reaksjon. Før sintring ble pulveret møllet i 24 timer for å oppnå små partikler. Deretter ble en prøve kaldpresset i 15 minutter med et uniaksialt trykk på ca. 100 MPa i et stempel med diameter lik 22 mm. Tablett ble lagt mellom to aluminaskiver med litt løst pulver mellom tablett og skive, slik at tablett ikke skulle bli hindret i å kripe sammen og for at kontakten med aluminaen skulle minimeres. BaCO<sub>3</sub>(s) ble strødd rundt kanten av den underste aluminadisen for å øke partialtrykket av barium, da dette var det mest flyktige av grunnstoffene i det ønskede produktet. En aluminadigel ble satt opp-ned over arrangementet for å hindre termiske gradienter på grunn av strålevarmen i ovnen og for å holde jevnere atmosfære over tablett. Prøven ble sintret ved 1550°C i 12 timer og oppnådde en maksimal tetthet på 81% av røntgentetthet.

### *Fremstilling av Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Det ikke-støkiometriske oksidet Tb<sub>4</sub>O<sub>7-8</sub> ble benyttet som terbiumkilde. For å få kontroll på oksygeninnholdet i oksidet, ble sesquioksidet av terbium, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fremstilt ved reduksjon av Tb<sub>4</sub>O<sub>7-8</sub> i tørr, fortynnet H<sub>2</sub>(g) ved 700°C i 120 timer[29]. Røntgendiffraktogrammet i figur 4.1 viser at énfase oksid ble dannet.



Figur 4.1 Røntgendiffraktogram for  $Tb_2O_3$  fremstilt ved reduksjon av  $Tb_4O_{7-d}$ .

### 4.1.3 Elektroder

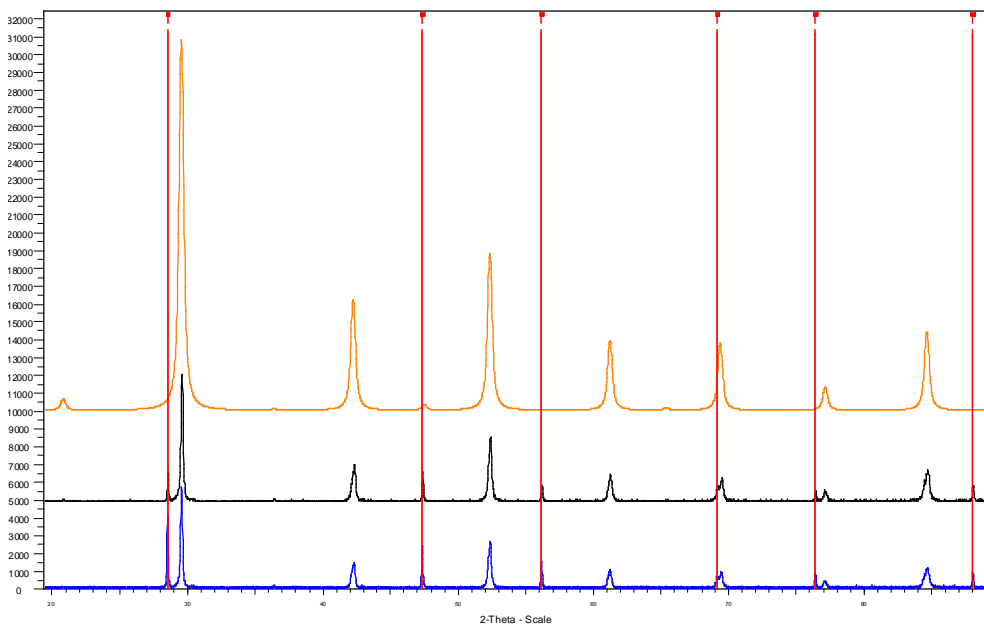
Porøse platinaelektroder ble lagt på prøven ved å male et område på hver side av tabletten med en diameter på ca.  $1\text{ cm}^2$  med fortynnet platinamaling (Platinum Ink 6926, Engelhard-Clal, lot M31756/H; Thinner 7232). Det ble malt 3 lag og mellom hver gang ble prøven varmet opp til  $250^\circ\text{C}$ . Etter siste lag ble prøven varmet opp til  $1000^\circ\text{C}$  og avkjølt raskt. Motstand målt på vilkårlige steder på tvers av elektroden lå på ca.  $0.5\ \Omega$ . Pt-nett med  $\varnothing=1\text{ cm}^2$  ble stanset ut, presset og varmet opp til  $1000^\circ\text{C}$  for å fjerne indre spenninger. Dette ble lagt mellom den porøse Pt-elektroden og ledningene brukt i målecella.

## 4.2 Prøvekarakterisering

### 4.2.1 XRD

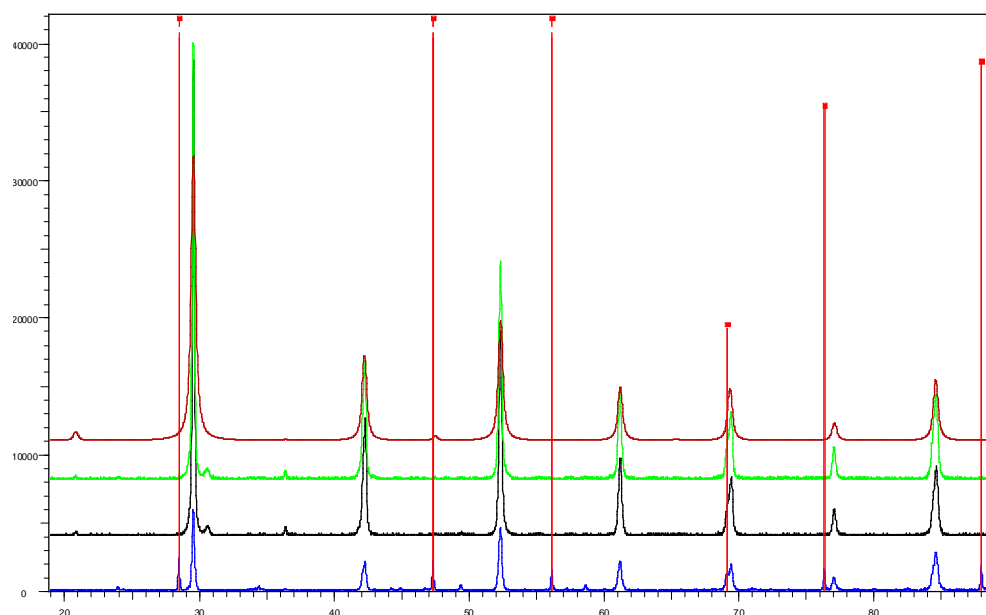
For å ha kontroll på renheten av materialet, ble kalsinert pulver undersøkt ved hjelp av pulver røntgendiffraksjon. Diffraksjonsspektrene ble tatt opp med et Siemens D5000 diffraktometer med  $\theta/2\theta$ -oppstilling. Pulveret ble anbrakt på en prøveholder med en

skive av kvartsglass. Monokromatisk Cu-K $_{\alpha 1}$ -stråling med  $\lambda=1.54060$  Å ble benyttet. Deteksjonsgrensen for en fremmed fase ligger på omkring tre vektprosent.



*Figur 4.2 Røntgendiffraktogram for batch 1 av BaTb<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-d</sub>. Fra øverst til nederst: Teori, 1. gangs kalsinering, 3. gangs kalsinering. Toppene til Si-standard er markert med vertikale linjer.*

Både batch 1 og 2 viser énfase innenfor deteksjonsgrensen. For batch 2 oppsto en ekstra topp ved  $2\theta=30,5^\circ$ , noe som kan komme av at batch 2 tilbrakte lengre tid ved høy temperatur enn batch 1. Det er uklart hvilken forbindelse denne stammer fra, i og med at den ikke passer med reflekser fra verken utgangsstoffene, produktene eller relaterte forbindelser inneholdende en eller flere av elementene.

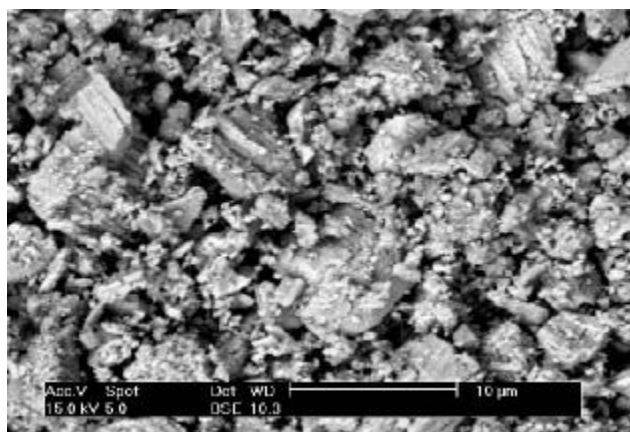


Figur 4.3 Røntgendiffraktogram for batch 2 av  $\text{BaTb}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-d}$ . Fra øverst til nederst: Teori, 4. gangs -, 3. gangs - og 1. gangs kalsinering. Si-standard er kun brukt ved opptak av 1. gangs kalsinering.

### 4.3 SEM

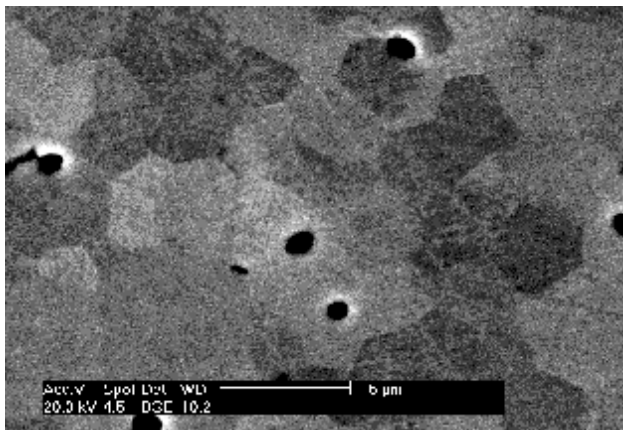
Mikrostruktur til pulver, ferdig sintret tablett før og etter målinger ble undersøkt i sveip elektronmikroskop av typen Philips X30 med en PV99 EDAX-enhet.

Figur 4.4 viser pulver som er møllet i 24 timer før sintring. Partikkelstørrelsen til pulveret ble ut fra bildet anslått til å ligge mellom 1 og 15  $\mu\text{m}$ .



Figur 4.4 SEM-bilde av kalsinert pulver

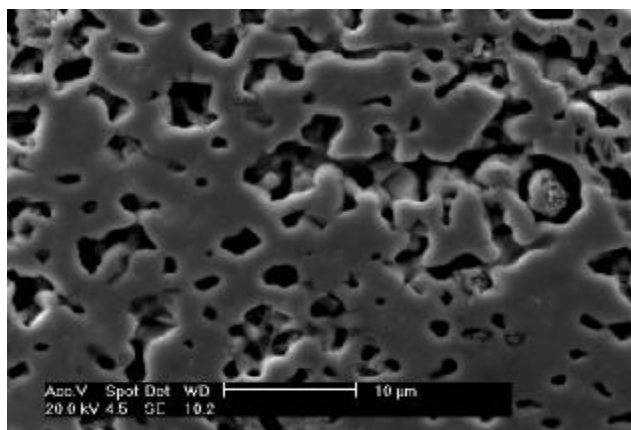
Pulveret ser ut til å bestå av to typer partikler; definerte korn og mindre agglomerater på kornene. Stor variasjon i partikkelstørrelsen kan ha bidratt til den lave tettheten til ferdig sintret tablett. Bilde av polert tablett er vist i figur 4.5 og 4.6. Domener eller korn med en grovt anslått gjennomsnittsstørrelse på 3  $\mu\text{m}$  kan sees.



*Figur 4.5 SEM-bilde av polert sintret tablett før måling. Korn eller domener i størrelsesorden  $\mu\text{m}$  i tett materiale vises. Bildet er behandlet digitalt for å øke kontrasten.*

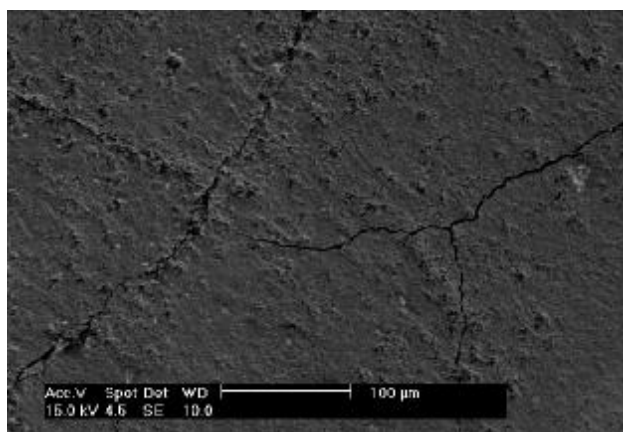
Analyse med EXAFS viste et Yb-innhold på rundt 8%. Usikkerhet i måling av Yb må regnes å være relativ stor, da det trolig ikke er lagd standarder for elementet. Det kan derfor konkluderes at dopantkonsentrasjonen er tilnærmet lik 10% som forventet.

For å gi et inntrykk av porøsiteten til sintret tablett, er det vist bilde med lavere forstørrelse i figur 4.6.



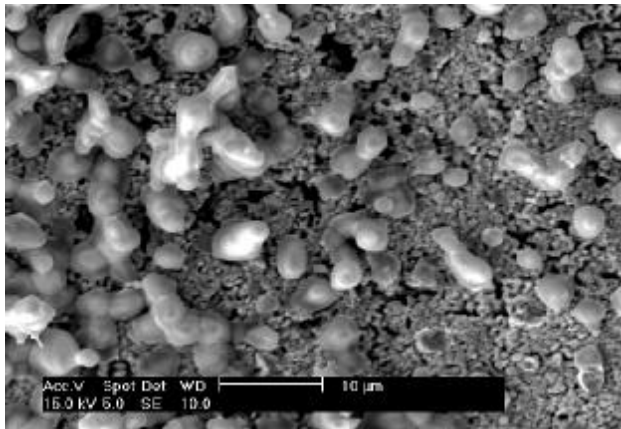
*Figur 4.6 SEM-bilde av polert sintret tablett før måling. En lavere forstørrelse enn i figur 4.5 gir et mer korrekt inntrykk av porøsiteten til prøven.*

Et oversiktsbilde tatt etter endt måling i figur 4.7 viser at prøven har endel sprekker. Det er uvisst om de er gjennomgående, noe som i så fall ville ha bidratt til at prøven ble mindre gasstett. EDAX-analyse av denne flaten viste kun utslag for Tb og Yb. Dette kan tyde på at Ba fordamper ved langvarig varmebehandling.



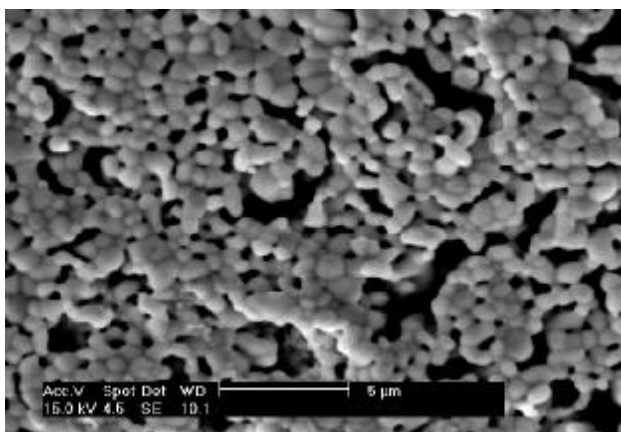
*Figur 4.7 SEM-bilde av sprekker i tablett etter måling.*

Ved større forstørrelse kan stalagmittlignende søyler sees på overflaten av prøven, se figur 4.8. Punktanalyse av disse viste at de hovedsakelig besto av barium, da trolig bariumoksid.



*Figur 4.8 SEM-bilde av prøvens overflate etter måling. Dråper og stalagmittlignende søyler kan sees. Analyse viste at disse hovedsaklig inneholdt barium, og besto trolig av BaO(s).*

De delene av prøven som hadde vært i kontakt med elektroden, viste kun tegn til Tb-holdig materiale på overflaten, se figur 4.9.



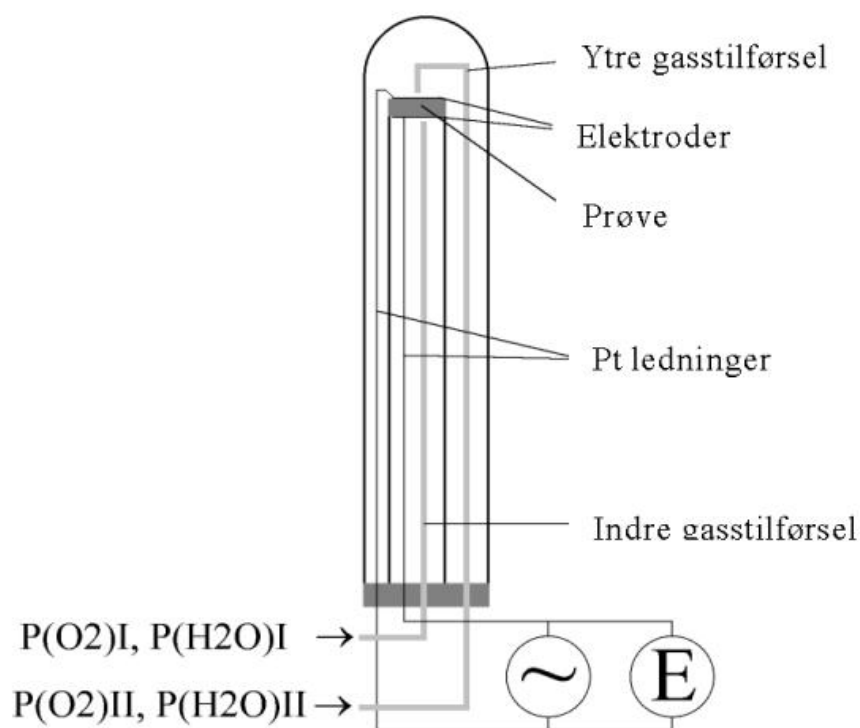
*Figur 4.9 SEM-bilde av flate som hadde vært i kontakt med elektroden under målingene.*

Tilslutt må det nevnes at det var vanskelig å få til skarpe og fine bilder i elektronmikroskopet. Årsaken er trolig at materialet er en dårlig elektronleder og i tillegg at det hovedsakelig består av tunge grunnstoffer.



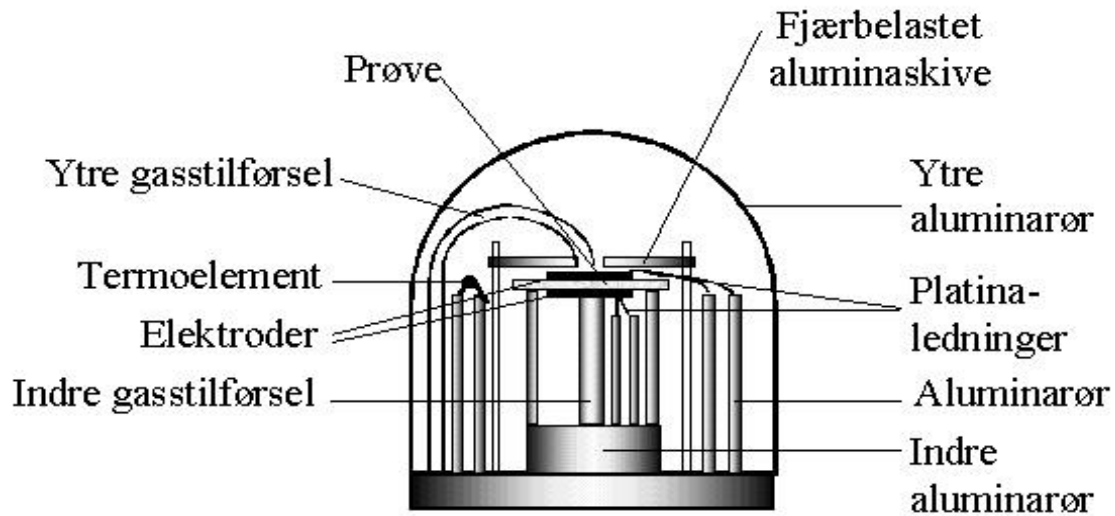
## 4.4 Målecelle

Målecella består i prinsippet av to kammer der prøven er det som separerer disse to. En skisse av cella[30] er vist i figur 4.10 og detaljer i figur 4.11. Prøven hviler på det indre aluminarøret og en fjærbelastet aluminaskive oppå prøven holder den på plass. I kontakt med elektrodene på begge sidene av prøven legges platinatråder som leder til måleapparaturen. Gasstilførselsrørene i de to kamrene forsøkes anbrakt prøven så nært som mulig, slik at gassen blåses rett på elektrodene. Dette er for å minimere effekten av lekkasje mellom kamrene. Et termoelement av Pt/Pt-10% Rh ble plassert i det ytre kammeret i høyde med prøven for å kontrollere temperaturen.



Figur 4.10 Prinsippskisse av målecella[30]

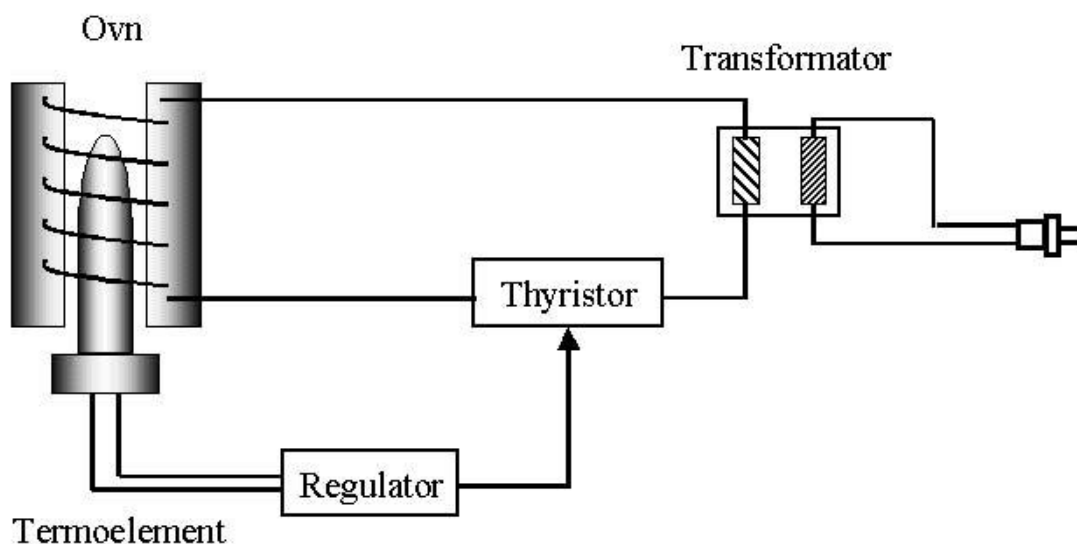
Nedre del av cella består av en messingkopp, hvor ledningene til elektrodene og termoelementet går gjennom hull isolert fra koppen med aluminarør. Kontaktpinnene under koppen kobles via en tilkoblingskontakt (Amphenol NATO type med 25 ledere) til coaxialkabler som går til måleapparatet. Kablenes jording ble koblet sammen med hverandre i tilkoblingskontakten.



Figur 4.11 Skisse av øvre del av målecella[30]

## 4.5 Temperaturkontroll

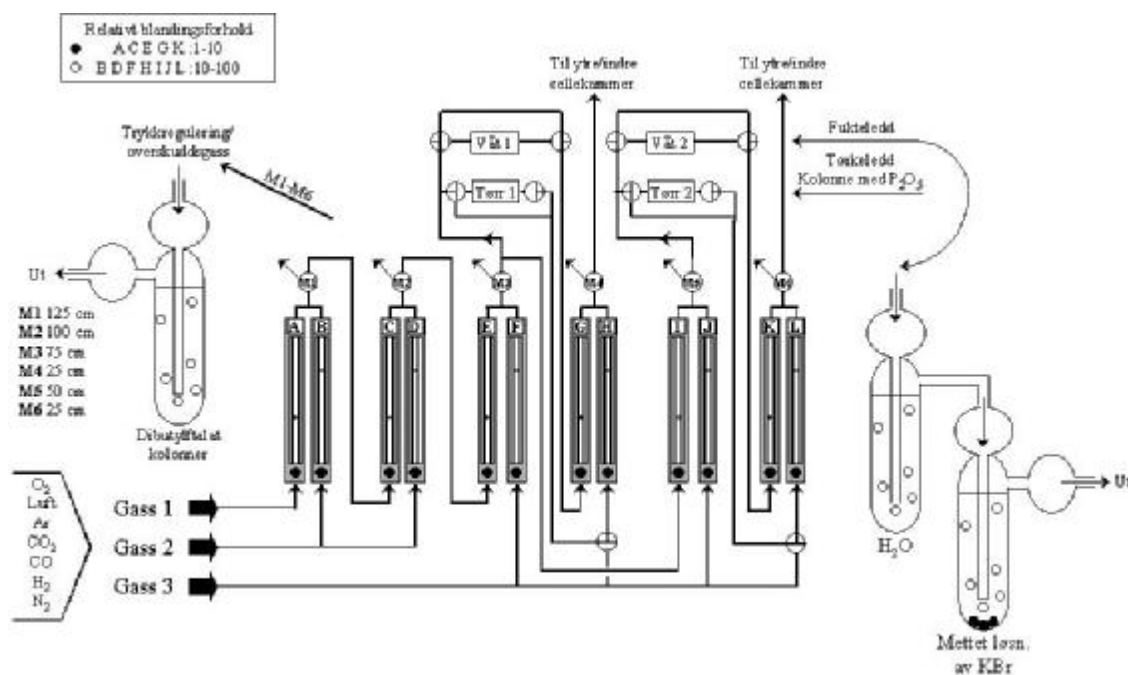
Målecella var plassert i en rørovn under ledningsevnmålingene. Oppsett av ovn og styringsenheter er vist i figur 4.12. Ovn besto av et element (Kanthal 1300), isolasjon og en metallhylse med vannkjøling. Øvre temperaturgrense på ovnen var 1350°C. En transformator (Noratel MTK 1500) omvandlet spenning fra 220 til 32 V, og temperaturen i ovnen ble styrt av en thyristorenhet (Control & Readout 520 First Burning) og en temperaturregulator (Control & Readout 455 Plus). Regulatoren fikk temperaturverdier via termoelementet i cella og justerte effekten ut fra thyristoren basert på differanse mellom målt og programmert temperatur.



Figur 4.12 Prinsippskisse av ovn og styreenheter[30]

## 4.6 Gassblander

En gassblander er vist i figur 4.13. Ønskede oksygen- og vanndamppartialtrykk ble oppnådd ved å blande oksygen, hydrogen og argon i ulike forhold, og deretter tørke eller fukte den resulterende gassblandingen. Det var også anledning til å benytte CO, CO<sub>2</sub>, luft og N<sub>2</sub>. Tre ulike gassinntak gjorde det mulig å blande like mange gasser. Flowmetrene hadde enten kuler av glass eller tantal, og var koblet sammen i par (angitt som M1-M6). På grunn av vektforskjellen til de to materialene i flowmeterkulene, kunne gass fortynnes opp til ca. ti ganger per flowmeterpar avhengig av type gass. Gasstrykket ut til cella ble holdt på 1 atmosfære ved hjelp av bobleledd koblet til hvert blandede. Bobleleddene var fylt med dibutylftalat som har lavt damptrykk, og søylehøyden var arrangert slik at  $M1 > M2 > M3 > M5 > M4 = M6$ .



Figur 4.13 Skisse av gassmikser[30]

#### 4.6.1 Partialtrykk av $O_2$

Partialtrykket av  $O_2$  kan, avhengig av temperatur, varieres fra 1 til  $10^{-30}$  atm ved bruk av blandinger som  $O_2 + Ar + H_2O$ ,  $CO + CO_2 + H_2O$  og  $H_2 + Ar + H_2O$ , men førstnevnte blanding ble i hovedsak benyttet. Rent Ar ble også benyttet, men oksygenpartialtrykket i denne gassen er gitt ved lekkasjer i systemet, og innehar derfor stor usikkerhet. Lekkasjen anslås til  $10^{-5}$  atm.

#### 4.6.2 Partialtrykk av $H_2O$

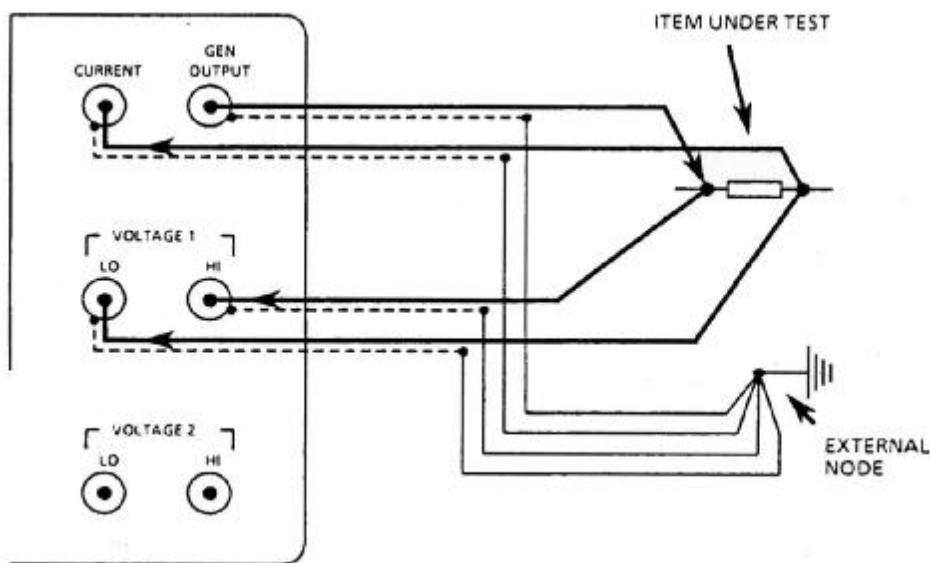
Gassblandingen ble fuktet ved å lede gassen over destillert vann i en lukket beholder og deretter ned i en mettet løsning av kaliumbromid;  $KBr(aq)$ . Ved romtemperatur ga dette et vanndamppartialtrykk på  $2.2 \cdot 10^{-2}$  atm (tilsvarer ca. 80% relativ fuktighet ved  $25^\circ C$ ). Ved tørking av gassblandingen ble den ledet gjennom en kolonne pakket med fosforpentoksid;  $P_2O_5(s)$ , noe som gir et  $p(H_2O)$  på mindre enn 1 ppm. Partialtrykket i målecella er derimot estimert til å være 30 ppm ( $3 \cdot 10^{-5}$  atm) grunnet lekkasjer i gassblander, målecelle og gassledninger. Intermediære vanndamptrykk ble lagd ved å

blande fuktig og tørr gass. Dataprogrammet Gasmix[31] ble benyttet for å beregne alle partialtrykk ut fra flowmeteravlesninger.

## 4.7 Måleinstrumenter

### 4.7.1 Impedans og ledningsevne

Impedans og ledningsevne ble målt med en Schlumberger Solartron SI 1260 impedans-/faseforsterkeranalysator. Den kunne dekke frekvensområdet mellom 10  $\mu\text{Hz}$  og 32 MHz, mens amplituden på AC signalet kunne varieres mellom 0 og 3 V med en oppløsning på 5 mV. For å måle impedansen til prøven ble et kjent signal sendt gjennom prøven med ukjent impedans, slik som vist i prinsippskissen i figur 4.14. Resulterende spenning over og strøm gjennom prøven i tillegg til deres faseforskyvning ble målt og impedansen beregnet ut fra dette.



Figur 4.14 Generelt oppsett for impedansmålinger med Schlumberger solartron 1260 impedansanalysator[33]

Ledningsevnen ble bestemt ved at en vekselspenning med en gitt frekvens og en gitt amplitude ble sendt gjennom prøven. Resulterende strøm ble målt og ledningsevnen

ble beregnet herfra. Valgt frekvens og amplitude for signalet ble angitt i programmet IS[32], i tillegg til elektrodeareal,  $\pi r^2$ , og tykkelse på prøve,  $d$ , for å korrigere for strømtetthet. Spesifikk ledningsevne;  $\sigma_{\text{spesifikk}}$ , ble funnet ved at målt ledningsevne;  $G$ , ble multiplisert med geometrisk faktor,  $k_{\text{geo}}$ , som er gitt ved:

$$\sigma_{\text{spesifikk}} = G k_{\text{geo}} = G \frac{d}{\pi r^2} \quad (4.80)$$

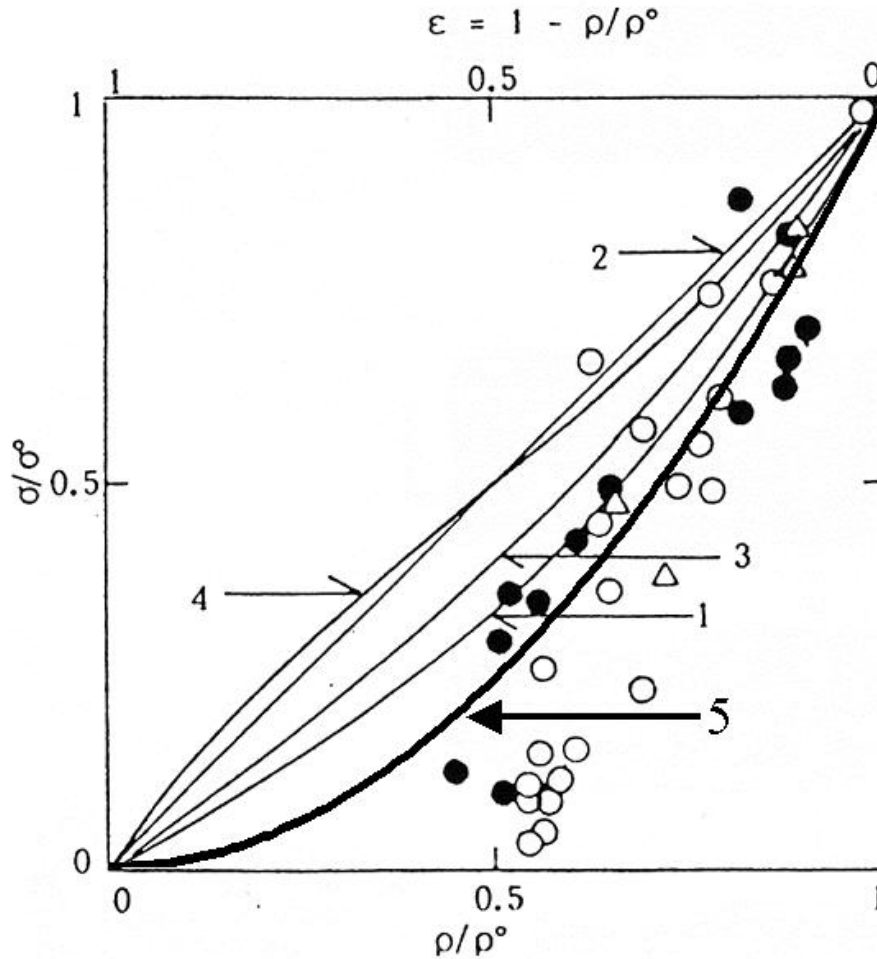
Porøsitet vil gi en lavere målt ledningsevne enn den reelle. Det er foreslått ulike matematiske modeller[34] for å korrigere ledningsevne for porøsitet ut i fra hvilken type porer materialet har. Disse modellene er basert på empiri. Resultatene fra ledningsevne målingene ble korrigert for porøsitet etter følgende formel:

$$\sigma_{\text{reell}} = \frac{\sigma_{\text{spesifikk}}}{\rho^2} \quad (4.81)$$

der  $\sigma_{\text{spesifikk}}$  er ledningsevnen korrigert for geometri,  $\sigma_{\text{reell}}$  er faktisk ledningsevne og  $\rho$  er relativ porøsitet gitt ved:

$$\rho = \frac{\rho_{\text{reell}}}{\rho_{\text{röntgen}}} \quad (4.82)$$

De fire modellene og korreksjonsmodellen fra ligning 4.81 er vist i figur 4.15, og indikerer at formelen brukt i denne oppgaven er et vel så bra valg. Formelens bruk krever ikke kjennskap til geometrisk form på kornene og benyttes ofte for å gi et bedre bilde av ledningsevnen i et tett materiale når det er blitt målt på en relativ porøs prøve. Ledningsevnen ble bestemt ved 10 kHz og en amplitude på 0.5 V, mens impedanssveip ble tatt opp med amplitude på 0.2 V og over frekvensområdet fra 1 MHz til 0.1 Hz.



Figur 4.15 Relativ ledningsevne mot relativ tetthet, figur hentet fra [34].  
Kurve 1-4 angir foreslåtte modeller, kurve 5 viser korreksjonsmodell brukt i dette arbeidet, se lign. 4.81.

#### 4.7.2 Transporttall

Prøven ble utsatt for en kjemisk gradient ved at gass med forskjellig sammensetning ble tilført på hver sin side. Gradienten førte til transport av ladete species gjennom prøven, som igjen resulterte i en spenning over prøven. Spenningen ble målt ved hjelp av et voltmeter (Schlumberger 7150pluss Digital Multimeter), og ut fra denne måleverdien ble transporttallene beregnet. Den resulterende elektromotoriske kraften;  $E$ , ble beregnet ved hjelp av:

$$E = \frac{1}{2}(E_{I/II} - E_{II/I}) \quad (4.83)$$

der  $E_{I/II}$  og  $E_{II/I}$  er spenningen over prøven ved gradient i den ene og den motsatte retningen. Transporttallene beregnes ved hjelp av likn. 2.73.

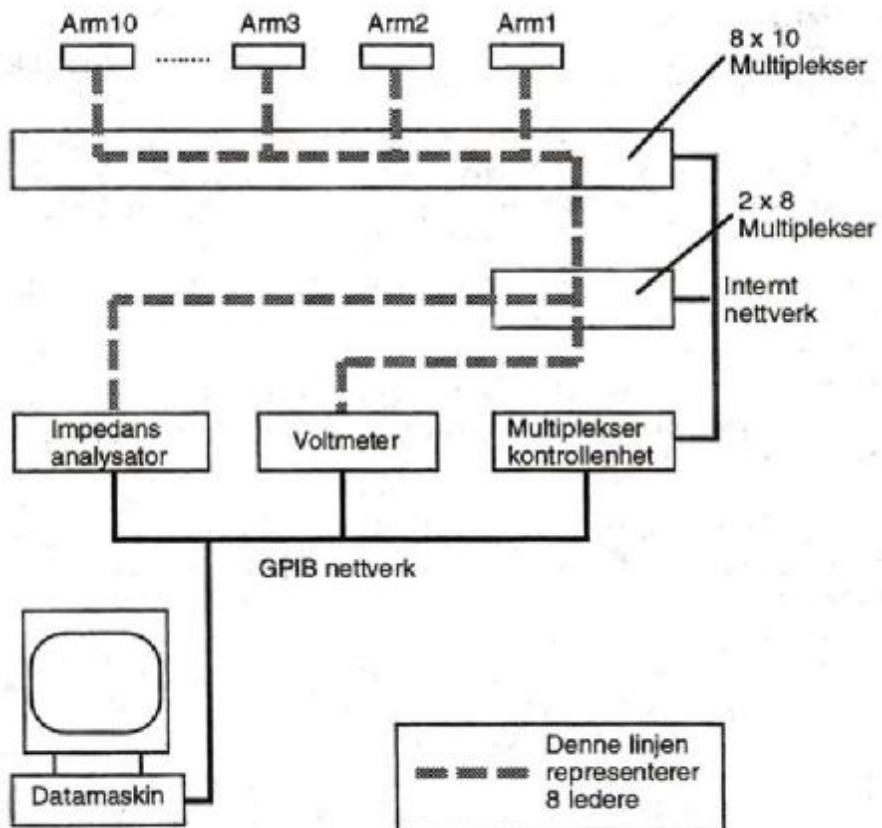
Ved å gjøre målingen på denne måten, elimineres støy fra bakgrunnsspenningen, som inneholder bidrag fra termoelektrisk effekt og forskjell mellom elektrodene. En annen måte å fjerne bakgrunnsspenningen på, er å måle størrelsen av den ved null gradient og trekke denne verdien fra spenningen som fås når det settes en gradient over prøven.

Dette lar seg vanskelig gjøre, da Seebeck-effekten vil gi utslag i spenningen. Seebeck-effekten oppstår når det er en temperaturgradient over prøven, og er problematisk å unngå.

### 4.7.3 Multiplekserenheten

En multiplekser, se figur 4.16 for oppsett, ble brukt som bindeledd mellom målecella og Solartron-enheten. Den besto av Philips PM2321 Low-level Scanner; Philips PM2320 Universal Switch Matrix og Philips PM2302 Interface Unit, som i korte trekk er 2 reléer med en kontrollenhet. PM2321-delen hadde ti armer, som hver kan kobles til en prøve, og der hver arm satt multiplekseren i kontakt med åtte ledere fra målecella; 2 strømledere, 2 spenningsledere og de respektive skjermene. Et slikt oppsett eliminerer motstand og induktans i ledningene som omtalt i kapittel 2.7. Neste del, PM2320, valgte hvilken arm som var aktiv og til hvilke måleinstrumenter lederne ble koblet. Signalene ble samlet opp av PM2302 og sendt til datamaskinen og programmet IS[32]. IS ble for øvrig også brukt til å styre hvilken type måling som ble gjort. I dette arbeidet ble ledningsevne-, spennings- og impedansmålinger utført.





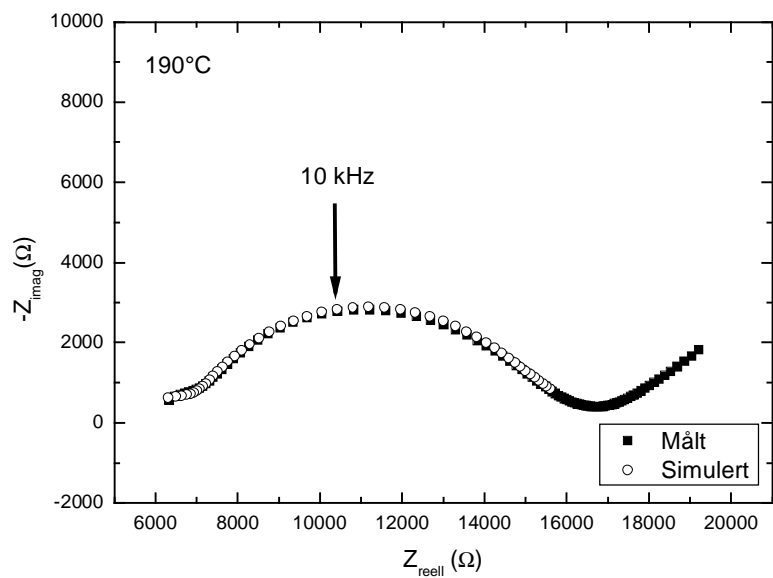
Figur 4.16 Prinsippskisse af hvordan målecelle, instrumenter og multiplexer var koblet sammen[35]. Hver arm illustrerer kontakten med en celle.

## 5. Resultater

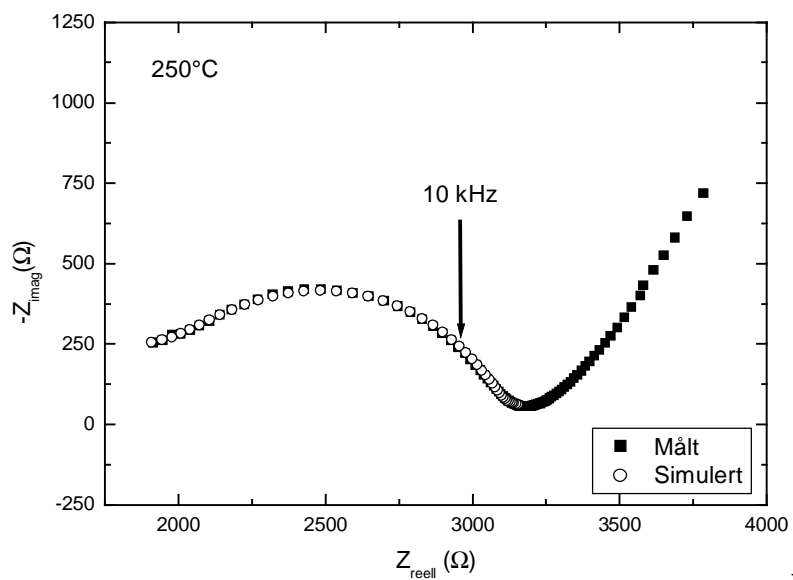
### 5.1 Ledningsevne

#### 5.1.1 Impedansspektroskopi

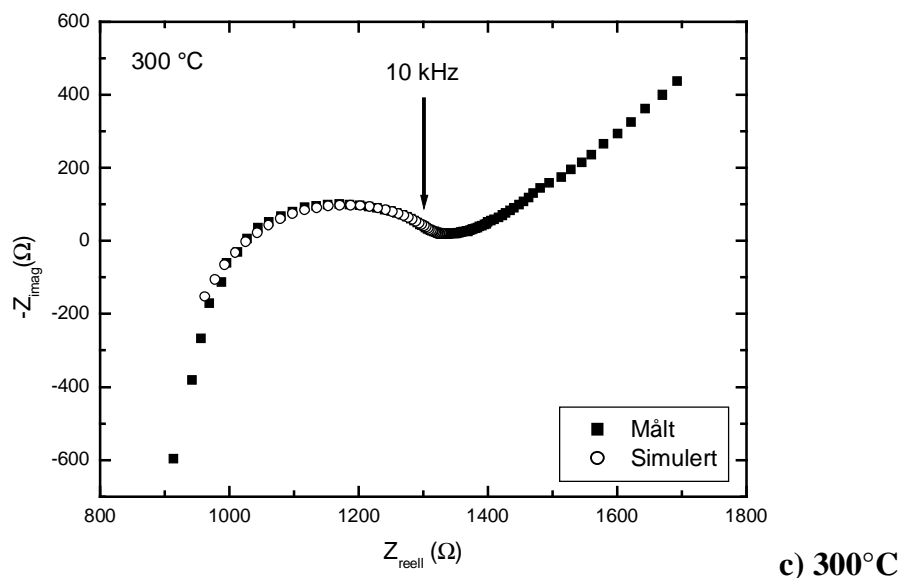
Impedansspektroskopi ble utført på prøven (på tablett 2 av batch 1) ved tre utvalgte temperaturer og i fuktig  $O_2(g)$ . Amplituden på spenningen var 0.2 V og spenningsfrekvensen varierte fra 0.1 Hz til 2 MHz. Figur 5.1 viser impedanssveip og simulert impedanssveip ved 190, 250 og 300°C fremstilt i et Nyquist-diagram. Den reelle impedansen er plottet langs x-aksen og den imaginære langs y-aksen. Grunnen til at impedanssveipene ble gjort ved lavere amplitudespenning og temperaturer enn det målingene er blitt gjort ved, er at impedansmålingene inneholdt for mye støy ved høyere spenning og temperatur til at de kunne tolkes. Feilkilder i denne sammenhengen kan være at dersom bulk og/eller korngrenser endrer impedanskarakter fra lav til høy temperatur, vil lavtemperaturmålingene ikke registrere disse. Når spenningen som brukes er lavere enn den som ble brukt ved målingene, vil resultatene inneholde større relative usikkerheter siden strømmen som måles gjennom prøven vil bli tilsvarende svakere, se kapittel 4.7.1.



a) 190°C



b) 250°C



Figur 5.1 Nyquist-diagram av målt og simulert impedansspekter ved a) 190°C, b) 250°C og c) 300°C.

Sveipene ble tolket ved hjelp av programmet Equivalent Circuit[36] og tilpasset evivalentkretsen  $L(R_1C)(R_2Q_2)$ , der  $L$  er en ren induktans, mens  $(R_1C)$  og  $(R_2Q_2)$  er parallelle RC-ledd.  $Q$  står for et konstant-faseelement som beskrevet i kapittel 2.7. Målt impedans ble simulert ved hjelp av verdiene for kretselementene og er gjengitt i tabell 5.1.

Tabell 5.1 Verdier av kretselementene fra impedanssveip av prøve ved tre utvalgte temperaturer.

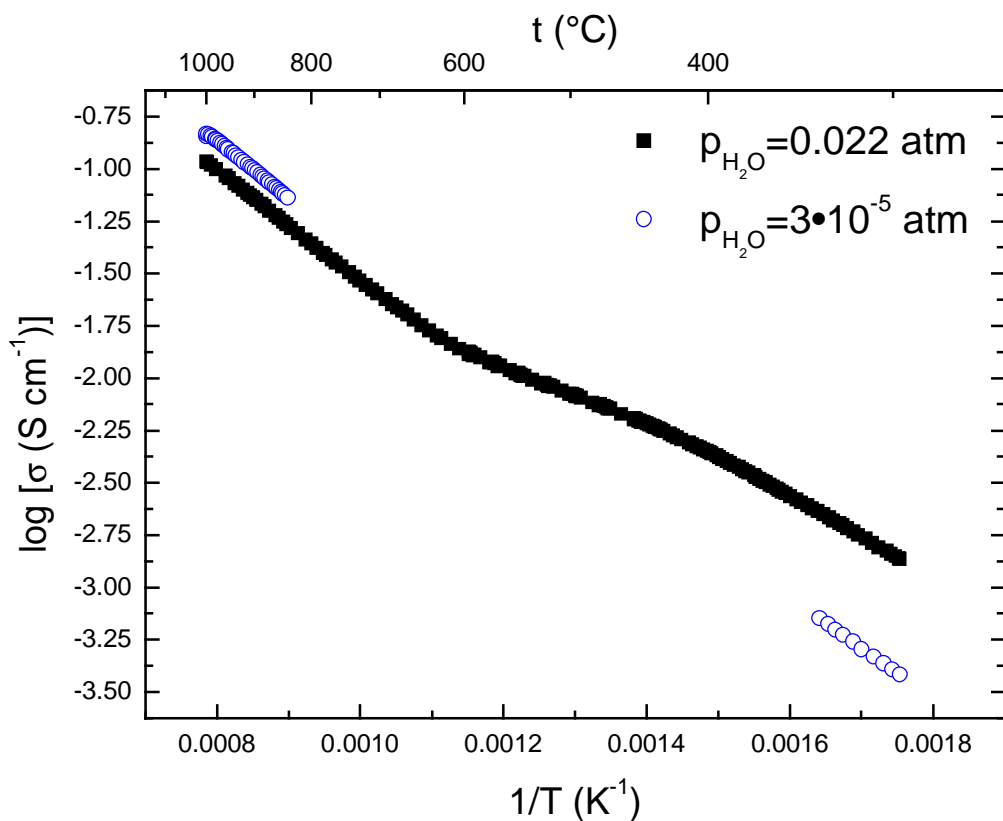
Temperatur (°C)	L(H)	R <sub>1</sub> (W)	C(F)	R <sub>2</sub> (W)	Q <sub>2</sub> (F)	n <sub>2</sub>
190	4.2E-4	6771	1.2E-11	8638	4E-8	0.74
250	5.8E-5	1870	2.3E-11	1263	6E-8	0.72
300	5.7E-5	898	2.3E-11	428	8E-8	0.72

Induktansen  $L$  var en til to dekader høyere enn det som er forventet av støy fra måleinstrumentene. Induktansen påvirket målingene mest ved høye frekvenser ( $\geq 10^6$

Hz), slik at ledningsevnmålingene, som ble gjort ved 10 kHz, ikke ble påvirket. RC-leddet ( $R_1C$ ) ble tolket å tilhøre bulk, da kapasitansen var i størrelsesorden  $10^{-11}$  F, som er vanlig for bulkmateriale. Neste RC-ledd, ( $R_2Q_2$ ), tilsvarte trolig korngrensene, da  $10^{-8}$  F er vanlig størrelsesorden for kapasitans i korngrenser. Ledningsevnmålingene ble gjort ved 10 kHz. Impedansen ved denne frekvensen er merket av i figur 5.1, og dette viser at ledningsevnmålingene ved høy temperatur trolig gjenspeiler en kombinasjon av ledningsevne i bulk og korngrenser.

### 5.1.2 Ledningsevnsens temperaturavhengighet

Temperaturområdet som ble undersøkt var 300-1000°C. Målingene ble utført under oksiderende, fuktig atmosfære. Ledningsevnen til en protonledende perovskitt som akseptordopet bariumterbat, er her forventet å være dominert av elektronhull ved høye temperaturer og dominert av protoner ved lave. Målt ledningsevne er plottet mot temperatur i figur 5.2. Ledningsevnen øker som forventet for en blandet leder med økende temperatur. Det er i tillegg vist ledningsevne i tørr, oksiderende atmosfære ved høy og lav temperatur. Dette viser at ledningsevnen ved lav temperatur er betydelig høyere i fuktig atmosfære, og forskjellen tilskrives protonledningsevne. Ved høy temperatur er ledningsevnen i fuktig atmosfære lavere enn i tørr. Økt protonkonsentrasjon i fuktig i forhold til tørr atmosfære fører til lavere totalledningsevne, da protoner har lavere mobilitet enn elektronhull. Det ble forsøkt å undersøke ledningsevnen som funksjon av temperatur i reduserende atmosfære med 0.1-1%  $H_2(g)$ . Dette medførte at ledningsevnen sank brått over to dekaner, og målingene ble derfor stanset. Undersøkelser av prøven viste at overflaten hadde dekomponert. Terbium i prøven hadde blitt redusert til  $Tb_4O_{7-8}$  og barium hadde reagert med alumina til  $Ba_2AlO_4(s)$  der prøven og prøveholderen av alumina delte kontaktflate.



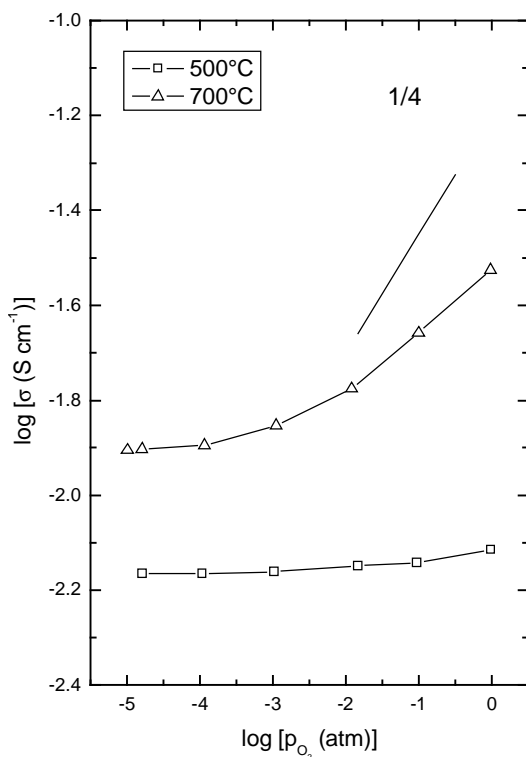
Figur 5.2 Ledningsevnsens temperaturavhengighet målt i fuktig, oksiderende atmosfære. Ledningsevne i tørr, oksiderende atmosfære er vist for høy og lav temperatur for sammenligning. Målingene er gjort på tablett 1 av batch 1.

### 5.1.3 Ledningsevnsens avhengighet av $p(\text{O}_2)$

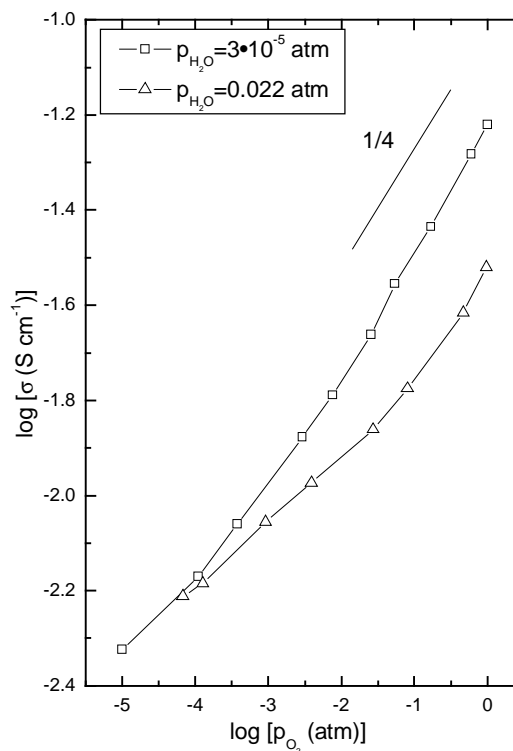
Ledningsevnsens avhengighet av oksygenpartialtrykk ble undersøkt for tablett 2 av batch 1 ved 500 og 700°C og for tablett 1 av batch 2 ved 900°C, og resultatet er vist i figur 5.3 og 5.4. Målingene ble kun gjort i oksiderende atmosfære, og laveste oksygenpartialtrykk som ble benyttet var rundt  $10^{-5}$  atm, som tilsvarer ren argon.

Grunnen var at bariumterbat begynte å dekomponere til  $\text{BaO}(\text{s})$  og  $\text{Tb}_4\text{O}_{7-8}(\text{s})$  allerede her.

Andre[22] har rapportert  $\text{BaTbO}_3$  som stabilt i inert atmosfære. En mulig drivkraft for dekomponeringen, kan være kontakten med aluminaen. For å måle ved lavere  $p\text{O}_2$ , kunne det ha vært tilstrebet at prøve og aluminautstyr ikke kom i kontakt, for eksempel ved hjelp av en gullring.



Figur 5.3  $p(\text{O}_2)$ -avhengighet ved 500 og 700°C, begge ved  $p(\text{H}_2\text{O})=0.022 \text{ atm}$ .



Figur 5.4  $p(\text{O}_2)$ -avhengighet målt ved 900°C i fuktig og tørr atmosfære.

Fra figurene ser vi at ledningsevnen øker med økende oksygenpartialtrykk og at dens avhengighet av oksygenpartialtrykket endrer seg med temperaturen. Ved 500°C er ledningsevnen tilnærmet uavhengig av oksygenpartialtrykket og ser ut til å domineres av protoner. Ved 700°C begynner elektronhullene å ta over ved høyt oksygenpartialtrykk, men protonene har fremdeles mye å si for den totale ledningsevnen.

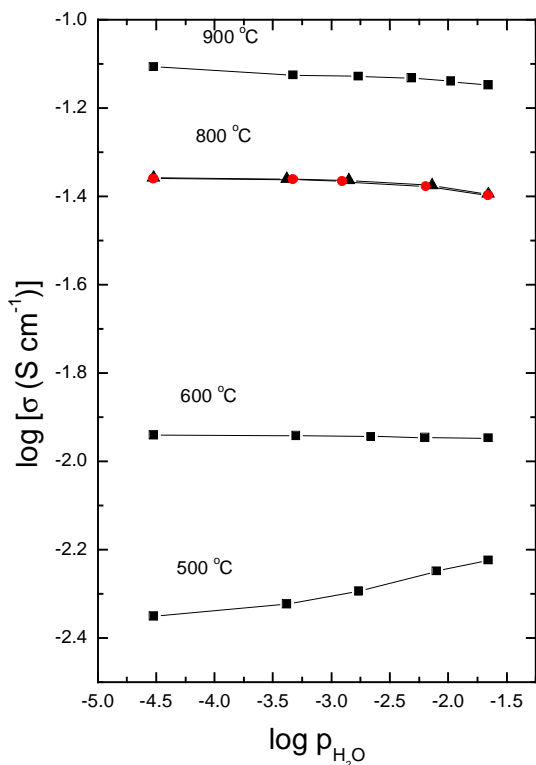
Målingene gjort ved 900°C i tørr atmosfære viser en  $1/4$ -avhengighet for ledningsevnen i forhold til oksygenpartialtrykket. Dette kommer av at elektronhullene dominerer ledningsevnen. I fuktig atmosfære synker den totale ledningsevnen i samsvar med sammenligningen av temperaturavhengigheten i tørr og fuktig atmosfære vist i figur 5.2. Dette tyder på at protonene fremdeles har betydning for ledningsevnen ved denne temperaturen. Årsaken til at ledningsevnen avtar, er at protonkonsentrasjonen øker på

bekostning av elektronhull (se ligning 2.15), samtidig som at protoner har lavere mobilitet enn elektronhull.

Protonledningsevnen i oksiderende atmosfære øker altså både fra høy til lav temperatur og fra tørr til fuktig atmosfære.

#### 5.1.4 Ledningsevners avhengighet av $p(\text{H}_2\text{O})$

Ledningsevnen ble undersøkt som funksjon av vanndamppartialtrykket ved 500, 600, 800 og 900 °C under oksiderende atmosfære og resultatet er vist i figur 5.5. Ved høye  $p(\text{H}_2\text{O})$  ser protonene ut til å begynne å gjøre seg gjeldende. Ved høy temperatur blir ledningsevnen, som her domineres av elektronhull, presset ned som følge av økende protonkonsentrasjon (hullkonsentrasjonen avtar på bekostning av økende protoninnhold, se lign. 2.15) og også på grunn av protonenes lavere mobilitet i forhold til hullene.



Figur 5.5  $p(\text{H}_2\text{O})$ -avhengighet målt i oksiderende atmosfære.

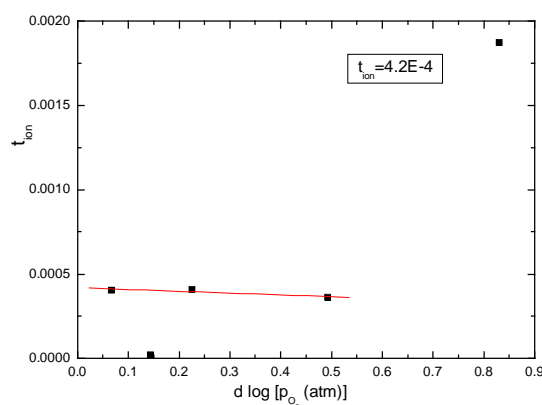


Ved 500°C ser det ut til at protonkonsentrasjonen er blitt så høy i forhold til elektronhullkonsentrasjonen at ledningsevnen domineres av protoner og dermed øker med økende protoninnhold. Dette korresponderer med totalledningsevnen avhengighet av oksygenpartialtrykket ved 500°C. Da den her er nærmest uavhengig av  $p(\text{O}_2)$ , viser det at protonene dominerer ledningsevnen i forhold til elektronhullene.

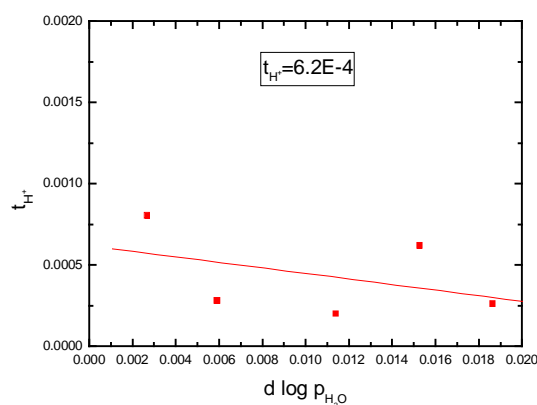
Totalledningsevnen karakterendring fra under til over 600°C, støttes også av Cooks funn beskrevet i kapittel 3.2.4, av at ledningsevnen aktiveringsenergi endres ved denne temperaturen.

### 5.1.5 Transporttallmålinger

Dominerende ioniske ladningsbærere ble forsøkt bestemt ved hjelp av transporttallmålinger. Transporttall bestemmes ved å utsette prøven for en gradient i oksygen- eller vanndamppartialtrykk og måle resulterende spenning over den (se lign. 2.69). Målingene som ble utført inneholdt store usikkerheter på grunn av at det ikke



*Figur 5.6 Transporttall for ioniske ladningsbærere målt som funksjon av gradient i oksygenpartialtrykk ( $\log \sigma = -1.3$  S/cm). De to punktene ved  $d \log [p_{\text{O}_2} (\text{atm})] = 0.15$  og  $0.83$  ble utelatt ved lineær regresjon grunnet store avvik.*



*Figur 5.7 Transporttall for ioniske ladningsbærere målt som funksjon av gradient av vanndamppartialtrykk ( $\log \sigma = -1.30$ – $-1.23$  S/cm).*

var tett mellom de to kamrene. Dette gir en lavere gradient enn den som ble avlest og man kan derfor forvente at det reelle transporttallet er høyere enn det som er vist i figur 5.6 og 5.7. Både det ioniske og det protoniske transporttallet ble målt til å være i størrelsesorden  $10^{-4}$ . Kvalitativt tolket tyder dette på at ledningsevnen ved  $900^{\circ}\text{C}$  domineres av elektroniske ladningsbærere, og at den ioniske ledningsevnen er ren protonisk.

På grunn av de store usikkerhetsfaktorene, ble målingene ikke tatt med i den videre tolkningen av resultatene.

## 5.2 Kvantitativ tolkning av ledningsevnen

Med utgangspunkt i resultatene fra oksygen- og vanddampavhengigheten til ledningsevnen, kan det formuleres en forenklet elektronøytralitetsbetingelse som gjelder for akseptordopet bariumterbat i oksiderende atmosfære. Denne er gitt ved:

$$2[\text{v}_\text{O}^{\bullet}] + [\text{OH}_\text{O}^{\bullet}] = [\text{Yb}_{\text{Tb}}'] \quad (5.84)$$

Akseptordopingens antas å være konstant lik 0.10 mol/mol forbindelse. Data for totalledningsevnen ble tilpasset denne antatte defektstrukturen. Ut fra dette kunne partiellledningsevnen til de dominerende ladningsbærerne, som ble antatt å være protoner og elektronhull, beregnes. Total ledningsevne er gitt ved summen av partiellledningsevnene, som vist i ligning 2.60:

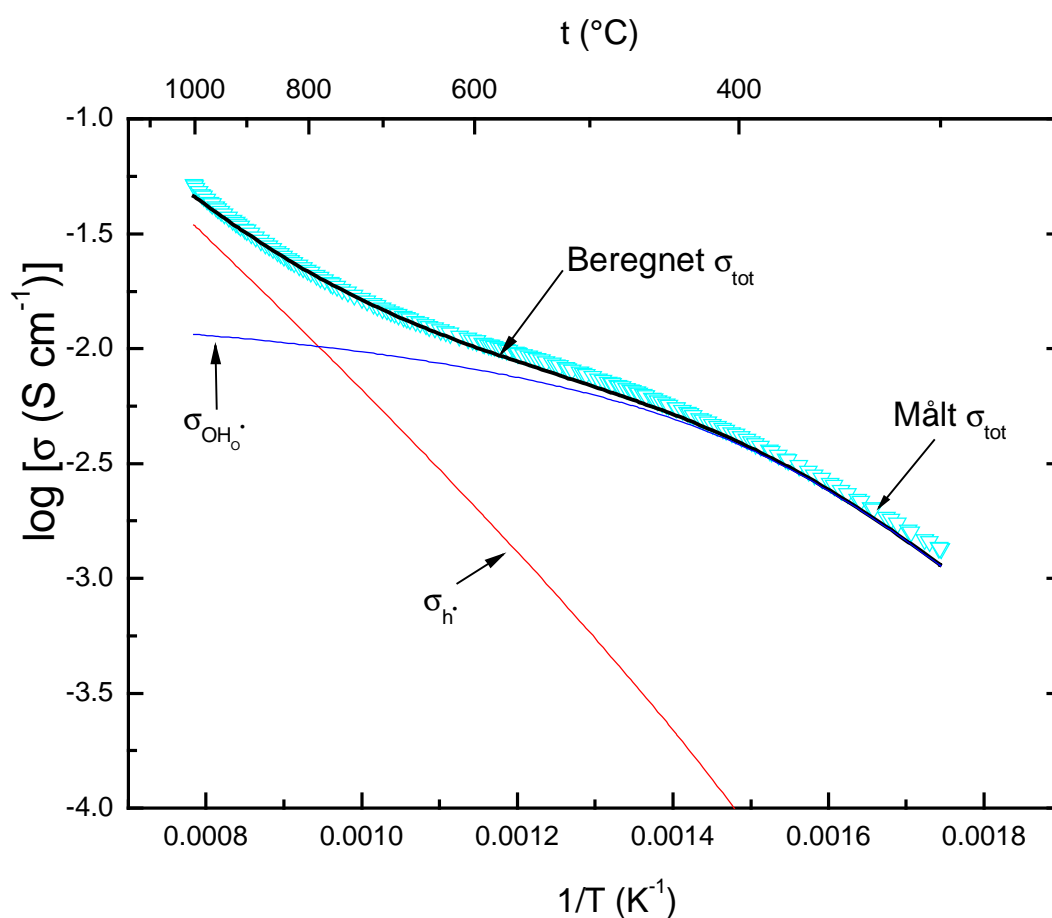
$$\sigma_{\text{tot}} = \sum_i z_i e c_i u_i = \sum_i z_i e c_i u_i^{0/} \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{mob},i}}{kT}\right) \quad (5.85)$$

Nøyaktig uttrykk for konsentrasjonen av ladningsbærerne,  $c_i$ , finnes fra kombinasjon av defektlikevektene beskrevet i kapittel 2.3 og elektronøytralitetsbetingelsen gitt i ligning 5.84. I tillegg antas det at konsentrasjonen av protoner og oksygenvakanser er så små at konsentrasjonen av oksygen på normale gitterplasser kan forutsettes å være konstant:

$$[\text{O}_\text{O}^x] - [\text{OH}_\text{O}^x] - [\text{v}_\text{O}^{\bullet}] \approx [\text{O}_\text{O}^x] = 3 \text{ mol/mol stoff} \quad (5.86)$$

Fullstendig ligningssett som ble brukt ved tilpasningen er vist i appendiks 2.

Tilpasningen resulterte i verdier for reaksjonsentropi og -entalpi for inkorporering av protoner i oksidet, preekspontientell faktor og aktiveringsenergi for mobilitet av protoner. Parametrene som ble tilpasset elektronhullene inneholdt den preekspontientelle faktoren og aktiveringsenergien for mobiliteten. Disse kunne ikke skilles ut som rene verdier, da det ikke er noen endring i egenskapene til elektronisk ledningsevne under de betingelsene det ble målt ved i denne oppgaven. Figur 5.8 viser temperaturavhengigheten til modellert ledningsevne i fuktig, oksiderende atmosfære. Figuren viser at ledningsevnen lar seg reproducere med parametrene funnet fra tilpasningen. Verdier for parametrene som ble tilpasset, er vist i tabell 5.2.



Figur 5.8 Modellerte partiellledningsevner som funksjon av den inverse temperaturen under oksiderende, fuktig atmosfære. Målt og beregnet totalledningsevne er også vist (Beregnete ledningsevner er vist som linjer)

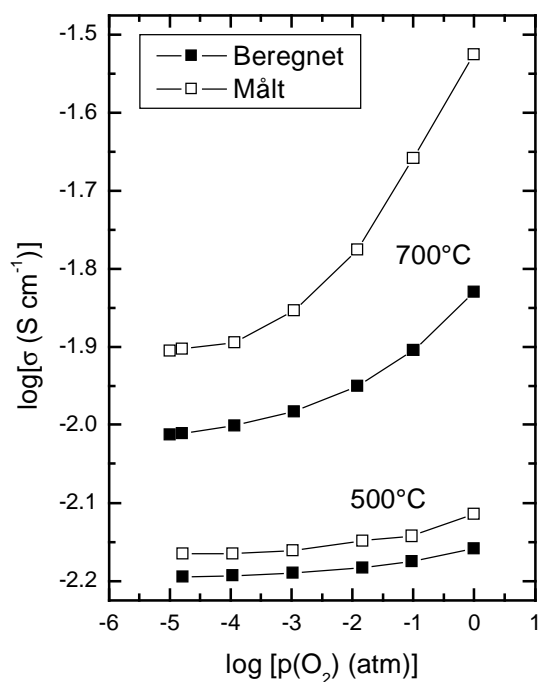
Totalledningsevnen ser ut til å være fullstendig dominert av protoner opp til mellom 500 og 600°C, mens elektronhullene tar over som dominerende ladningsbærere over 1000°C.

Tilpasningen er sammenlignet med ledningsevnnens isoterme oksygenavhengigheter i figur 5.9. Både ved 500°C og 700°C ligger beregnet ledningsevne noe under den

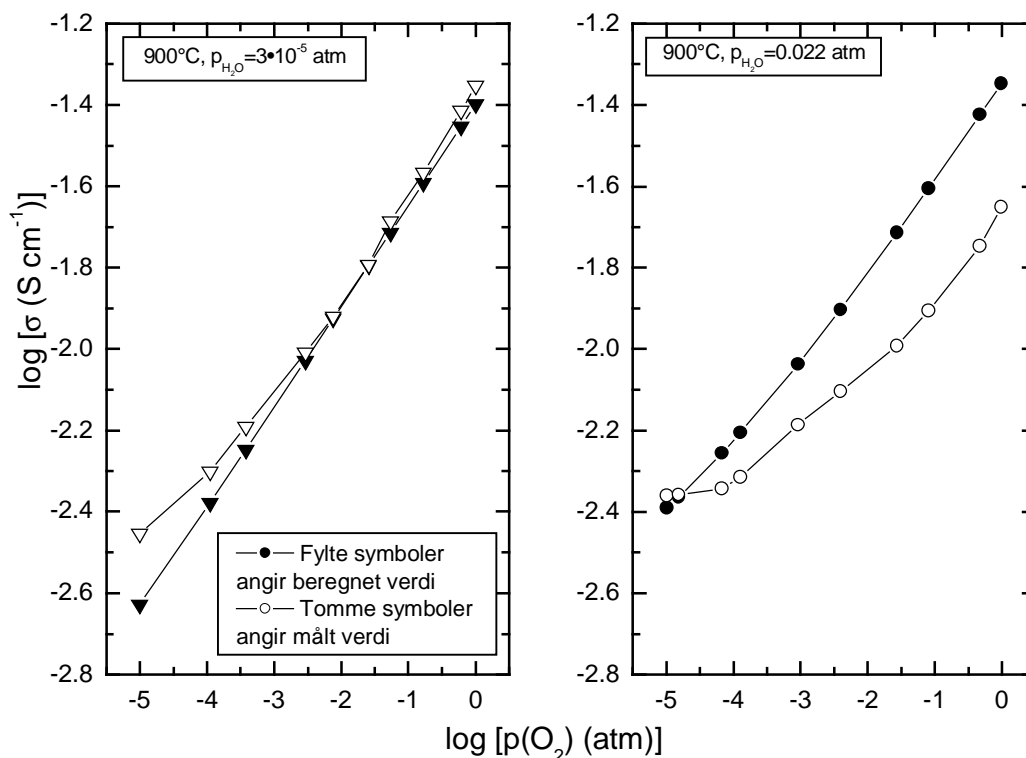
Tabell 5.2 Tilpassede parametere til ledningsevnemodell

	Parameter(enhet)	Verdi (anslått usikkerhet)
<b>Protoner</b>	$\Delta H_{\text{OH}^+} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	-84 ( $\pm 15$ )
	$\Delta S_{\text{OH}^+} \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$	-115 ( $\pm 25$ )
	$\mu_{\text{OH}^+}^{0'} \text{ (K cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}\text{)}$	686 ( $\pm 100$ )
	$\Delta H_{\text{mob,OH}^+} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	57 ( $\pm 10$ )
<b>Elektronhull</b>	$\left( \mu_{\text{h}}^{0'} \cdot K_i^{1/2} \cdot K_{\text{v}_0}^{-1/2} \right)$	200 ( $\pm 100$ )
	$\left( \Delta H_i - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{v}_0} + \Delta H_{\text{mob,h}} \right) \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	72 ( $\pm 10$ )

målte. Målt totalledningsevne ved 700°C er, som allerede nevnt, noe høyere enn det som ble målt ved temperaturavhengighetskurven, og det kan forventes at det i realiteten skal være mindre differanse mellom målte og beregnede verdier. For oksygenavhengigheten ved 900°C, som er vist i figur 5.10, ble parametere funnet ved tilpasning av ledningsevnnens temperaturavhengighet for denne prøven. Her var det god overensstemmelse for tørr atmosfære, mens for fuktig atmosfære viste tilpasningen høyere beregnet totalledningsevne enn målt.

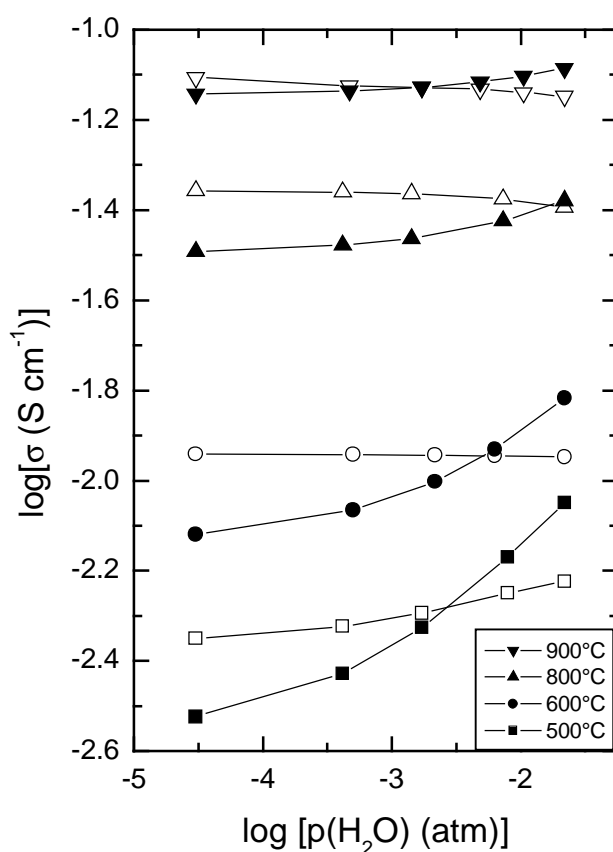


Figur 5.9 Sammenligning av beregnet og målt verdi for  $p\text{O}_2$ -avhengigheten.



Figur 5.10 Beregnet og målt ledningsevne ved tørr og fuktig atmosfære som funksjon av  $p\text{O}_2$  ved 900°C.

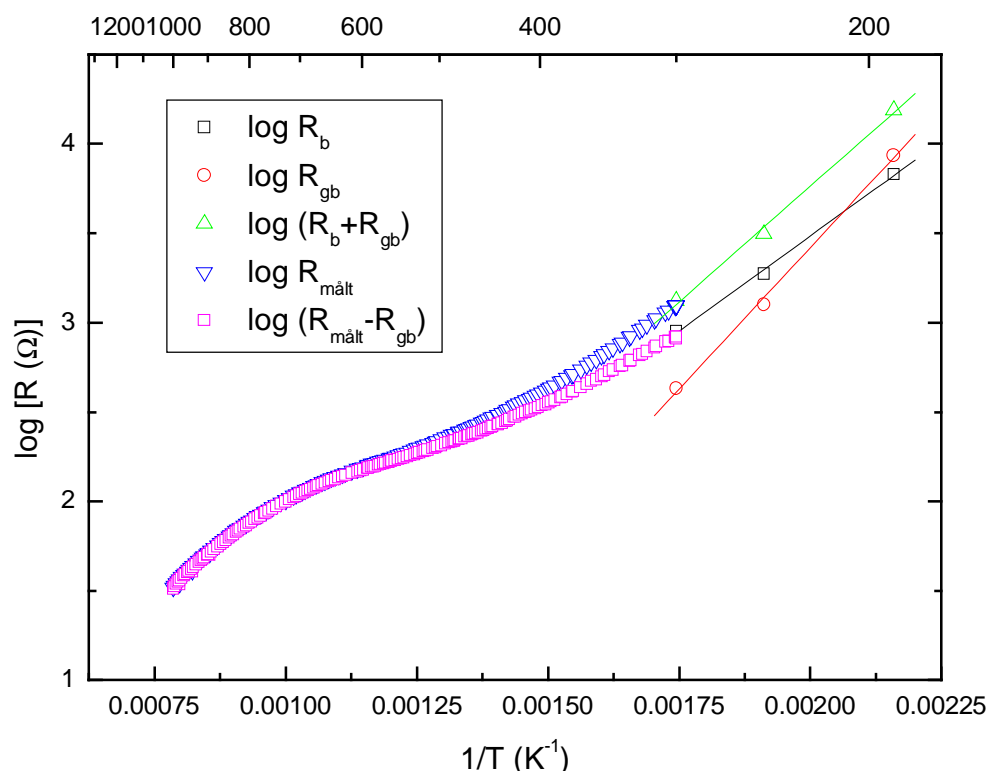
Ledningsevnenes avhengighet av vanndamppartialtrykk er vist sammen med beregnet i figur 5.11. Beregnet verdi ser ut til å vise større avhengighet av vanndamppartialtrykket enn det målte verdier gjorde. Det ser ut til at modellen gir for høy protonkonsentrasjon siden beregnet totalledningsevne øker med økende  $p_{H_2O}$  for hver av isothermene. I tillegg gir modellen elektronhullene en for lav mobilitet. Ved å sammenligne isothermen ved 900°C for  $p_{H_2O}$ -avhengigheten, ser vi at den beregnede kurven ikke presses ned grunnet høy protonkonsentrasjon, men at den ligner målt ledningsevne ved 500°C.



Figur 5.11 Sammenligning av målt (tomme symboler) og beregnet (fylte symboler) totalledningsevne som funksjon av  $p_{H_2O}$ .

Bulk- og korn grense motstand er vist sammen med invers målt og beregnet totalledningsevne i figur 5.12. Under antagelse av at logaritmen til korn grense motstanden varierer lineært med  $1/T$  i hele temperaturområdet, ble denne trukket fra total motstanden. Resultatet kan anses å være nærmere ren bulk motstand enn

den målte. Denne kurven ble deretter tilpasset ledningsevne modellen. Dersom kurven reflekterer bulkledningsevnen i høyere grad enn målt totalledningsevne, betyr det at entalpien for inkorporering av vann er for lav (for mye negativ) og at den preeksponentielle for protonmobiliteten er for høy. At både verdier for termodynamikk og kinetikk ble endret, kan tyde på at disse verdiene er forskjellige for bulk og korngrenser, men grundigere impedansmålinger må gjøres for å kunne si noe nærmere om dette.



Figur 5.12 Resistansen delt opp i de ulike bidragene fra bulk og korngrense vist sammen med målt totalmotstand og totalmotstand korrigert for korngrenser.

## 6. Diskusjon

### 6.1 Diskusjon av ledningsevnemodell

Tilpasningen som er gjort til ledningsevne modellen, forutsetter at målingene er gjort på bulk. Noe annet innebærer at de termodynamiske verdiene ikke gjenspeiler hydratisering av den akseptordopete forbindelsen, men et gjennomsnitt for materialet under ett, der både bulk og korngrenser innvirker. For enkelhets skyld, antas det i det følgende at bulkledningsevnen ligger til grunn.

Avvik mellom beregnet og målt ledningsevne viser at modellen ikke tar hensyn til alle aspektene ved totalledningsevnen, slik at viktige detaljer utelates. En eller flere av forutsetningene for modellen kan også være feil. Modellen for kurvetilpasningen tar i bruk tre antagelser som gir rom for forenklinger. I det følgende diskuteres mulige svakheter med disse.

#### 6.1.1 Konstant dopantkonsentrasjon

For det første antas det at dopantkonsentrasjonen er konstant. Antagelsen i seg selv er ikke et problem, da perovskitter generelt viser stor toleranse overfor ikke-støkiometri. En dopantkonsentrasjon på 10% regnes å være under løselighetsgrensen ved de betingelser målingene utføres ved. Røntgenresultatene viser at ytterbium er fullstendig oppløst i bariumterbatet. Svakheten med pulverrøntgendiffraksjon er at deteksjonsgrensen er tre vektprosent. Man kan derfor ikke med sikkerhet si at den reelle bulkkonsentrasjonen av dopanten er 10%. Ytterbiumoksid kan for eksempel være felt ut i korngrenser eller ha gått tapt under synteseprosessen, slik at faktisk dopingkonsentrasjon er lavere enn den nominelle som beregningene er basert på. En annen mulighet er at noe av dopanten har gått inn på A-plass og erstattet barium istedenfor å substituere terbium på B-plass. Dopanten vil her fungere som en donor og i tillegg gi lavere dopantkonsentrasjon enn antatt. En ytterligere mulighet for at reell dopantkonsentrasjon er lavere enn nominell, kan komme fra assosiering av defekter,



som beskrevet under 2.2.4, se ligning 2.20. Dette fører til at både den effektive proton- og dopantkonsentrasjonen avtar fordi protoner fanges i umiddelbar nærhet av akseptordoping og danner en ny assosiert defekt.

En følge av lavere akseptordoping enn antatt er lavere maksimumsgrense for protonkonsentrasjonen. Dermed påvirkes også størrelsen på protonledningsevnen. Absoluttverdien til oksygenvakans-, og følgelig også elektronhullkonsentrasjonen, blir også direkte berørt i de domenene av Brouwerdiagrammene målebetingelsene utføres ved dersom doping er lavere enn antatt, se kapitlene 2.3.2 og 2.3.3.

Tilpasning av samme temperaturavhengighet som i figur 5.2 med verdier for lavere doping, viste at både hydratiseringsentropi og  $-\Delta H$  ble mer negativ mens den preeksponentielle til protonmobiliteten økte. Resten av parametrene var så å si uforandret. Å bruke for høye verdier for dopantkonsentrasjon ved tilpasningen vil altså tilsynelatende kunne gi lavere mobilitet og for lite negative verdier for de termodynamiske parametrene for inkorporering av protoner.

### 6.1.2 Konstant konsentrasjon av oksygen på normale gitterplasser

Neste antagelse som modellen er basert på er at oksygen på normale gitterplasser,  $[O_O^x]$ , er konstant lik 3. Dersom antagelsen ikke holder mål, vil det ha konsekvenser for proton- og oksygenvakanskonsentrasjonen, og følgelig også partielledningsevnene for protoner og hull. Med utgangspunkt i at dopingkonsentrasjonen er 10 mol-% slik at protonkonsentrasjonen kan variere fra 0 til 0.05 mol/mol forbindelse, vil  $[O_O^x]$  i dette tilfellet kunne variere mellom 2.95 og 3.00 mol/mol forbindelse. En modell som benytter seg av variabel  $[O_O^x]$  vil derfor kun gi ubetydelige avvik fra modellen benyttet i denne oppgaven, og denne muligheten anses ikke som en stor bidragsyter til avvikene.

### 6.1.3 Elektronhull er minoritetsdefekt

Tredje og siste antagelse som modellen baseres på er at elektronhullene aldri blir dominerende i forhold til konsentrasjonen. Dersom elektronhull hadde blitt

dominerende defekt, ville defektsituasjonen endret seg fullstendig, se Brouwerdiagrammet i figur 2.2. Elektronhullkonsentrasjonen ville blant annet ha vært konstant med oksygenpartialtrykket. Det foreligger ingen indikasjoner på dette, så konklusjonen blir at også denne antagelsen holder stand.

## 6.2 Diskusjon av strukturelle innvirkninger på protonkonsentrasjonen og protonenes mobilitet

Det finnes andre grunner til at protonkonsentrasjonen kan være lavere enn hva den nominelle akseptordoping tilsier.  $\text{BaTbO}_3$  har tetraedrisk struktur som gir to ulike oksyngengitterplasser, i motsetning til kubiske perovskitter som har én ekvivalent gitterplass for oksygen. Disse to ulike gitterplassene kan forventes å ha ulik affinitet mot vann[7] på grunn av ulik vekselvirkning med atomene på A-plass. Dette kan først og fremst føre til lavere metningspunkt for protonkonsentrasjon enn forventet ut fra mengden akseptordoping, noe eksperimentelle resultater for ikke-kubiske perovskitter tyder på[8]. I tillegg kan protonledningsevnen hemmes på den måten at protonene ikke har samme energibarriere ved hopp til den ene i forhold til den andre typen oksyngengitterplass. I verste fall kan energibarrieren være så stor at protonet kan betraktes som assosiert. Forskjell mellom oksyngengitterplassene kan også resultere i at protonene helst vil transporteres innen en ”gate”, for eksempel kun mellom ekvivalente oksyngengitterplasser. Da antall diffusjonsveier reduseres, vil også protonenes mobilitet avta. Protonmobiliteten som er funnet ved tilpasningen, skiller ikke på om det er én eller to typer oksyngengitterplasser protonene beveger seg mellom. Dersom type diffusjon for eksempel endrer seg over temperaturområdet det er målt i, har modellen kun vist et slags gjennomsnitt av disse.  $\text{BaTbO}_3$  er rapportert å ha en temperaturindusert gradvis overgang til pseudo-kubisk struktur ved  $350^\circ\text{C}$ [21]. Dette bidrar trolig til å minske eventuelle energiforskjeller mellom oksyngengitterplasser ved økende temperatur, men innebærer at ledningsevne modellen burde utvise to typer mobiliteten i temperaturområdet det er målt i. Oksyngengitterdynamikken har mye å si for mobiliteten til protonene. Et ”mykt” gitter vil kunne ha større vibrasjonsamplitude,

og dermed kan oksygenionene komme oftere i kontakt.  $\text{BaCeO}_3$  har en relativ åpen struktur, da kationene i forbindelsen er store og gir lange O-O-bindinger (312 pm) [9]. 6-koordinert  $\text{Tb}^{\text{IV}}$  er mindre enn 6-koordinert  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  [37], og O-O-avstanden i  $\text{BaTbO}_3$  er også noe kortere (ca. 305 pm).

I følge Arons [26] er aktiveringsenergien til protonledningsevnen i bariumterbat dopet med 40% indium lik  $62 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Aktiveringsenergien for  $\text{BaTb}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  er her funnet å være  $57 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Verdiene må sammenlignes med varsomhet, da det er sannsynlig at Arons har målt på en ordnet perovskitt med assosierte protoner. Begge verdiene er derimot i god overensstemmelse med typiske aktiveringsentalpier for kubiske perovskitter, ca  $40\text{--}60 \text{ kJ mol}^{-1}$ , som rapportert av Kreuer [8].

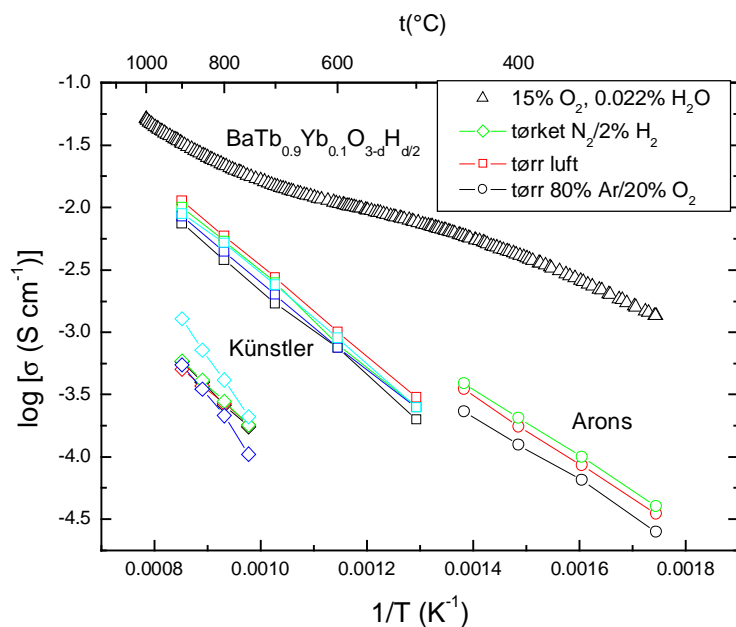
### 6.3 Diskusjon av ledningsevnebidrag fra oksygenvakanser

Protonledningsevnen utviser en veldig slak stigning, og det utelukkes ikke at dette kan skyldes bidrag fra oksygenvakanser ved høye temperaturer. Som Brouwerdiagrammene for  $\text{pO}_2$  og  $\text{pH}_2\text{O}$  i figur 2.2 og 2.3 viser, er konsentrasjonen av oksygenvakanser konstant i områdene hvor akseptordoping kompenseres av oksygenvakanser. Et eventuelt bidrag fra vakansene til ledningsevnen, vil ved  $\text{pH}_2\text{O}$ -avhengigheten utgi seg for hullledningsevne, da denne er konstant med vanndamppartialtrykket når  $2[\text{v}_\text{O}^{\bullet}] = [\text{Yb}'_\text{Tb}]$ . Ved  $\text{pO}_2$ -avhengigheten vil ledningsevnebidrag fra oksygenvakansene resultere i for høy protonledningsevne, da  $[\text{OH}_\text{O}^{\bullet}]$ , i likhet med  $[\text{v}_\text{O}^{\bullet}]$ , ikke varierer med oksygenpartialtrykket der akseptordoping kompenseres av oksygenvakanser.

Det er vanskelig å si noe som helst om oksygenvakansene, da det ikke var mulig å måle ledningsevne ved reduserende betingelser. Ledningsevnebidrag fra oksygenvakanser ble forsøkt innlemmet i modellen, men parametrene tilhørende disse kunne varieres nærmest ubegrenset i kurvetilpasningsverktøyet. Dette fordi det ikke ble funnet noen kjennetegn for oksygenvakansenes avhengighet av temperatur eller atmosfære som kunne benyttes i modellen. Oksygenvakansene ble derfor fjernet fra modellen. For å skille oksygenvakansledningsevne fra hull- og protonledningsevne, kan transporttallmålinger benyttes.

## 6.4 Diskusjon av ledningsevne og termodynamikk for hydratisering

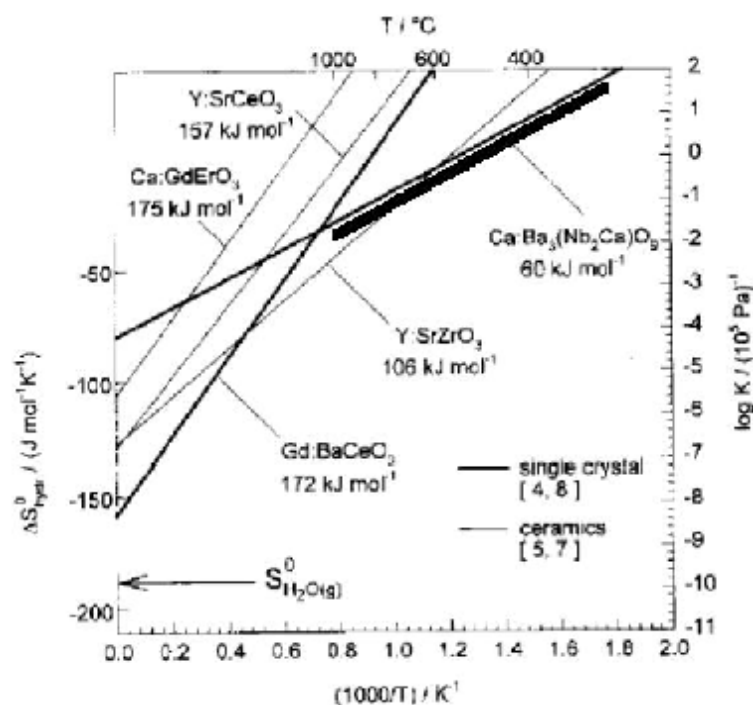
Figur 6.1 sammenligner resultater fra denne oppgaven med resultater fra Arons[26] og Künstler[22]. Arons resultater viser bulkledningsevne målt ved impedansspektroskopi i tørr Ar/O<sub>2</sub>-blanding i forholdet 80:20. Ledningsevnen målt i dette arbeidet er omtrent 1.5 dekadere høyere enn hos Arons, og styrker teorien om at han har målt på en ordnet Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-basert struktur. Künstler påpekte at ledningsevnen ikke ble påvirket av vanndamppartialtrykket mellom 700 og 900°C. Observasjoner fra dette arbeidet viste en endring i log  $\sigma_{\text{tot}}$  på ca. 0.04 fra høyest til lavest vanndamppartialtrykk ved 800 og 900°C.



Figur 6.1 Sammenligning av ledningsevneresultatene for 10% akseptordopet BaTbO<sub>3</sub> fra denne oppgaven med resultater fra Arons[26] og Künstler[22].

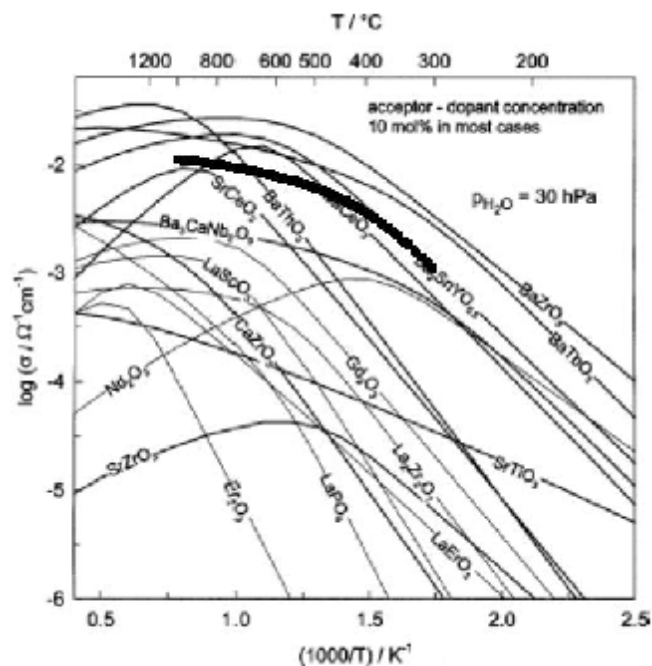
Resultatene for hydratisering av bariumterbat funnet ved tilpasningen er i figur 6.2 og 6.3 sammenlignet med protonledere som regnes for å være blant de beste innen typen oksider med perovskittstruktur. Forbindelsene som er vist, er i likhet med bariumterbat, akseptordopet med 10%. Figur 6.2 viser grafisk fremstilling av logaritmen til likevektskonstanten ( $\log K_{\text{OH}_0}$ ) for inkorporering av protoner mot invers temperatur.

Figuren viser at for 10% Yb-dopet BaTbO<sub>3</sub> er hydratiseringen spontan under ca. 500°C. Dette betyr at dannelse av oksygenvakanser er mer gunstig enn å beholde protonene i strukturen over denne temperaturen, se ligning 2.17. Til sammenligning holder en énkrySTALL av Gd-dopet BaCeO<sub>3</sub> på protonene opp til 800°C.



Figur 6.2 Grafisk fremstilling av logaritmen til likevektskonstanten for hydratisering av utvalgte protonledere mot invers temperatur. Tykk linje viser verdiene for Yb:BaTbO<sub>3</sub> funnet i dette arbeidet. Figur hentet fra Kreuer[38].

Figur 6.3 viser protonledningsevnen til en rekke forbindelser, slik den er beregnet ut fra termodynamiske parametere for hydratiseringslikevekten. Figuren viser at protonledningsevnen til akseptordopet bariumterbat er i størrelsesorden med den til BaCeO<sub>3</sub> og BaZrO<sub>3</sub> (se tabell 6.1 for detaljer), og under 500°C er den til og med høyere enn for bariumcerat. Protonledningsevnen ved temperaturer under 1000°C ligger likevel i nedre område av det som regnes som praktisk anvendbart (ca 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup>). Figuren viser også at protonledningsevnen fortsetter å stige med økende temperatur selv om protonkonsentrasjonen daler allerede ved lav temperatur. Beregnet maksimum



Figur 6.3 Protonledningsevnen til Yb-dopet  $\text{BaTbO}_3$  (tykk linje) sammenlignet med andre protonledere i temperaturområdet 200-1200°C. Figur hentet fra Kreuer[10]. Verdiene for  $\text{BaTbO}_3$  i fremstillingen er hentet fra innledende resultater i denne oppgaven.

for protonledningsevnen er ved ca. 1600°C.

Sammenligning av resultatene fra kurvetilpasningen med resultatene fra  $\text{pH}_2\text{O}$ -avhengigheten, viser at kurvetilpasningens verdier gir for høy protonkonsentrasjon (se figur 5.11). Det er sannsynlig at et av tilfellene angående størrelsen på protonkonsentrasjonen diskutert i 6.1.1 og 6.2 ovenfor, er tilstede. Trolig ligger årsaken i lavere reell enn nominell dopingsmengde på grunn tap av dopant under

Tabell 6.1 Protonledningsevne for utvalgte akseptordopete perovskitter ved 600°C

	$\text{BaZrO}_3$	$\text{BaCeO}_3$	$\text{BaTbO}_3$
<b>Protonledningsevne (logaritmisk verdi i parentes) oppgitt i <math>\text{mS cm}^{-1}</math> ved 600°C</b>	23(-1.6)	12(-1.9)	8(-2.1)

syntesen. En annen årsak til dårlig overensstemmelse mellom målt og beregnet ledningsevne i figur 5.11 kan ligge i selve ledningsevne modellen, da den ser ut til å gi for lav mobilitet til elektronhullene. Den tilpassede parameteren som inneholder elektronhullenes preeksponentielle innehar, som vist i tabell 5.2, stor usikkerhet, og ledningsevne modellen bør forbedres i forhold til dette.

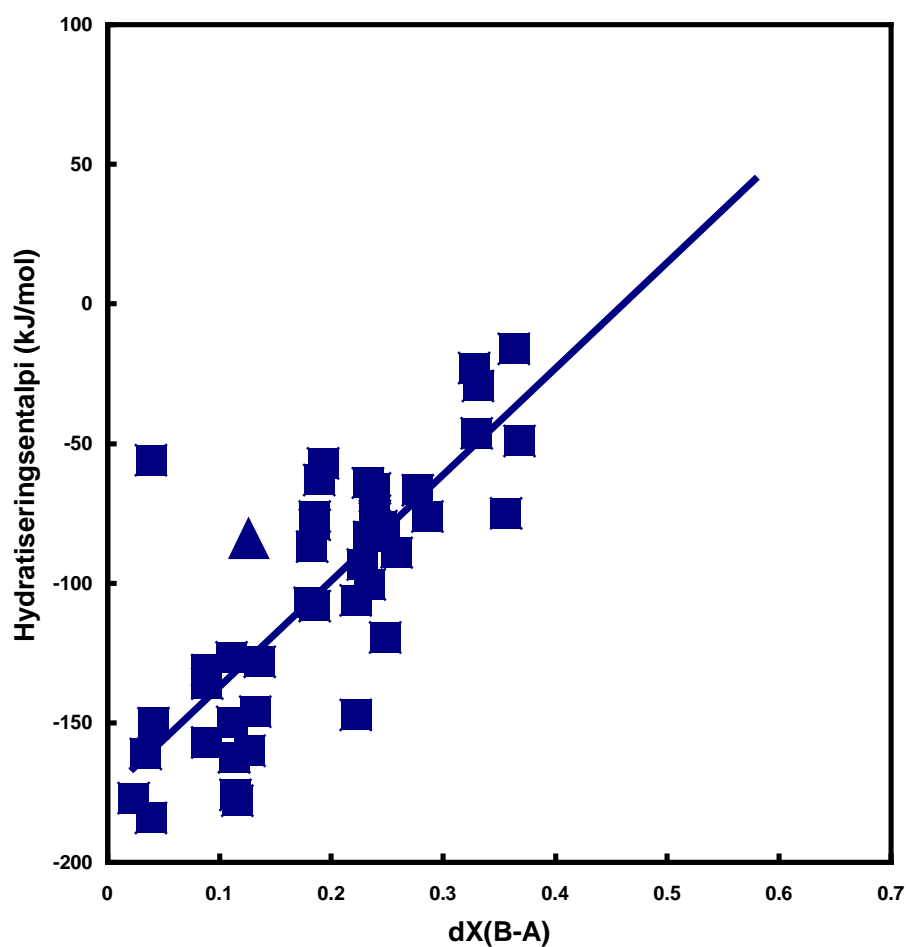
Dersom ledningsevne målingene reflekterer en kombinasjon av ledningsevne i bulk og korngrenser, som antydnet i 5.2, vil ikke de tilpassede termodynamiske parameterne gi et korrekt bilde av protonledningsevnen i bulk. Impedansspektroskopi utført på  $\text{BaZrO}_3$  har vist at korngrensemotstand kan være så høy at den fullstendig kamuflerer bulkledningsevnen [39], [40]. I tillegg kan den gradvise strukturendringen ved  $350^\circ\text{C}$  gjøre at impedansmålingene, som alle er utført ved lavere temperaturer, ikke gjenspeiler ledningsevnesituasjonen over denne temperaturen.

#### 6.4.1 Parametere relatert til hydratiseringens termodynamikk

Etter oppdagelsen av høytemperatur protonledere, har det blitt søkt etter parametere som kan brukes for å forutsi termodynamikken for hydratisering. Den kan fortelle hvor mye protoner en forbindelse kan ta opp, og kan følgelig brukes til å finne potensielle protonledere. Strukturelle størrelser som Goldschmidts toleransefaktor, fritt volum og kritisk radius ble tidlig undersøkt [28]. Oksygentetthet og termodynamiske størrelser som dannelsesentalpi er også blitt studert [41], i tillegg til tetthet av oksygen-gitterplasser [40]. Ingen av undersøkelsene har gitt en entydig sammenheng med termodynamikken for hydratiseringen. Det er i den senere tid foreslått å relatere hydratiseringsentalpien til perovskitter til basisitet til kationene [42]. Kreuer [43] har benyttet Mullikens populasjonanalyse for å beregne elektrontettheten til oksygen-gitteret om B-atom og substituent. Dette viste at størrelsen på dopanten har lite å si, mens dens basisitet har innvirkning på elektrontettheten, som igjen påvirker protonenes mobilitet og stabilitet. Å samstemme substituentens basisitet til B-atomet det erstatter gir best mulig protonmobilitet, mens økende basisitet til akseptordopanten øker stabiliteten av protonene. Kreuer foreslår å balansere disse to egenskapene for å gi optimal protonledningsevne.

En tilnærming foreslått av forskningsgruppen[44] går ut på å se hydratiseringsentalpien i forhold til differansen mellom kationenes elektronegativitet. For å beregne denne differansen,  $\Delta X_{B-A}$ , brukes Allred-Rochows skala for elektronegativitet. Korrelasjonen viser seg i at perovskitter med liten forskjell i elektronegativitet, har høy negativ hydratiseringsentalpi. En grafisk fremstilling av eksperimentelle verdier for hydratiseringsentalpier mot differansen i kationenes elektronegativitet, er vist i figur 6.4 for oksider med perovskitt type struktur. 10% Yb-dopet BaTbO<sub>3</sub> er markert med et trekantet symbol, og figuren viser at forbindelsen også til en viss grad følger denne empiriske trenden. Det hadde vært interessant å benytte Kreuers metode for beregning av elektrontettheten til oksyngengitteret om B-atomet for å se om høy basisitet, som han mener kreves for stabile protoner, tilsvarer liten forskjell i elektronegativitet i korrelasjonen i figur 6.4. Dette kan gi bidrag til forståelse av hvorfor korrelasjonen mellom elektronegativitetsdifferansen og hydratiseringsentalpien er tilstede.





Figur 6.4 Grafisk fremstilling av eksperimentelle verdier for standard hydratiseringsentalpi for oksider med perovskitt type struktur mot differanse i elektronegativitet mellom kationene i  $ABO_3$ . Allred-Rochows elektronegativitetsskala er benyttet. Verdiene for  $BaTbO_3$  er vist med trekantet symbol.

## 7. Konklusjon

Yb-dopet BaTbO<sub>3</sub> kan syntetiseres med tilfredsstillende resultat ved hjelp av kerammetoden. For substitusjonell doping på 10% ga pulverrøntgendiffraksjon ingen indikasjoner på sekundærfaser. Materialet syntret dårlig, uvisst av hvilken grunn, og maksimal oppnådd relativ tetthet var 81% av røntgentettheten.

Forbindelsen dekomponerer til sine utgangsoksider i en atmosfære med et oksygenpartialtrykk på  $10^{-5}$  atm eller lavere. Det ble også funnet tegn til at barium i noen grad fordampet under målingene som ble utført i oksiderende atmosfære mellom 200 og 1000°C.

Med oksygen- og vanndampavhengighetene liggende til grunn, kan det konkluderes at defektstrukturen til ytterbiumdopet bariumterbat domineres av oksygenvakanser, protoner og akseptordoping. Konsentrasjonen av protoner øker på bekostning av oksygenvakanser når temperaturen avtar og når vanndamppartialtrykket øker.

Yb-dopet BaTbO<sub>3</sub> er en blandet ionisk og elektronisk leder, nærmere bestemt har totalledningsevnen bidrag fra protoner og elektronhull. I oksiderende atmosfære øker bidraget fra protonene når vanndamppartialtrykket øker og når temperaturen avtar. Protonledningsevnen dominerer den totale ledningsevnen i fuktig oksiderende atmosfære under 550°C. Ved høy temperatur ( $t > 900^\circ\text{C}$ ) dominerer elektronhullene totalledningsevnen i både tørr og fuktig oksiderende atmosfære. Det er ikke fastslått om oksygenvakanser også bidrar til totalledningsevnen.

Tilpasning av ledningsevnen ga verdier for inkorporering av protoner og deres mobilitet. Metoden baserer seg på en forenklet ledningsevnemodell av hvilke defekter som er dominerende med hensyn på konsentrasjon og på ledningsevne. Den er et raskt og enkelt verktøy for å danne seg et bilde av termodynamiske størrelser og mobilitetsfaktorer, selv om forenklingene kan gi svakheter i resultatene. Den forutsetter også at målt ledningsevnen gjenspeiler ren bulkledningsevne.

---

Mobiliteten til protonene begrenses trolig av protonoverføringen, selv om forbindelsen får en pseudo-kubisk struktur over 350°C. Den preeksponentielle termen til mobiliteten ble beregnet til  $(686 \pm 100) \text{ K cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$  og aktiveringsentalpien ble beregnet til  $(57 \pm 10) \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Termodynamiske parametere for inkorporering av vann som protoner i strukturen til bariumterbat ble beregnet. Resultatet ble  $(-84 \pm 15) \text{ kJ mol}^{-1}$  for hydratiseringsentalpien, mens det for entropien ble  $(-115 \pm 25) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Dette betyr at protoner dannes spontant ved temperaturer under ca 500°C.

Akseptordopet bariumterbat utviser en protonledningsevne som er på linje de beste av de nåværende kjente protonlederne med perovskittstruktur på tross av tilsynelatende lav protonkonsentrasjon. For eksempel er protonledningsevnen til bariumterbat under 500°C høyere enn for bariumcerat.

## Referanser

- [1] F. Forrat, G. Dauge, P. Trevoux, "Électrolyte solide à base de  $\text{AlLaO}_3$ . Application aux piles à combustible." *Compt. Rend.* **t. 259** (1964): s.2813
- [2] S. Stotz, C. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70** (1966): s.781
- [3] T. Takahashi, H. Iwahara, "Solid-state Ionics - Protonic conduction in perovskite type oxide solid solutions." *Rev. Chim. Miner.* **17** (4) (1980): s.243-253
- [4] H. Iwahara, "Proton conducting ceramics and their applications." *Solid State Ionics* **86-88** (1) (1996): s.9-15
- [5] P. Kofstad, T. Norby (2000). "KJ-MV417 Uorganiske faste stoffer: defekter og reaksjoner" Oslo, Universitetet i Oslo.
- [6] K.D. Kreuer, E. Schonherr, J. Maier, "Proton and oxygen diffusion in  $\text{BaCeO}_3$  based compounds: A combined thermal gravimetric analysis and conductivity study." *Solid State Ionics* **70-71** (Part 1) (1994): s.278-284
- [7] W. Münch, K.D. Kreuer, S. Adams, G. Seifert, J. Maier, "The relation between crystal structure and the formation and mobility of protonic charge carriers in perovskite-type oxides: A case study of Y-doped  $\text{BaCeO}_3$  and  $\text{SrCeO}_3$ ." *Phase Transitions* **68** (3) (1999): s.567-586
- [8] K. Kreuer, "Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides." *Solid State Ionics* **125** (1-4) (1999): s.285-302
- [9] W. Münch, G. Seifert, K.D. Kreuer, J. Maier, "A quantum molecular dynamics study of proton conduction phenomena in  $\text{BaCeO}_3$ ." *Solid State Ionics* **86-88** (1) (1996): s.647-652
- [10] K.D. Kreuer, "Proton-conducting oxides." *Annual Review of Materials Research* **33** (2003): s.333-359
- [11] "Resources for Electrochemistry." <http://www.consultrsr.com/resources/eis/cpe1.htm> **Juni** (2004):
- [12] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, "Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production." *Solid State Ionics* **3-4** (1981): s.359-363
- [13] T. Norby, Y. Larring, "Concentration and transport of protons in oxides." *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2** (5) (1997): s.593-599

- 
- [14] T. Omata, M. Kita, Y. Goto, T. Okura, S. Otsuka-Yao-Matsuo, "Formation and Thermal Stability of Hydrate-Like Compounds of  $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x)_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{and Y}$ ).", *Journal of The Electrochemical Society* **152** (6) (2005): s.A1068-A1072
  - [15] R. Hojczyk (1999). New insulating materials for high-TC superconductor device applications, Inst. Festkoerperforschung, Forschungszentrum Julich G.m.b.H., Julich, Germany.: 1-157 pp.
  - [16] R.R. Arons, "Magnetic studies of the Ba-Tb-In-oxide, a new proton conductor with the simple perovskite-like structure." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **177-181** (1998): s.869-870
  - [17] A.J. Jacobson, B.C. Tofield, B.E.F. Fender, "The structures of  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{BaPrO}_3$  and  $\text{BaTbO}_3$  by neutron diffraction: Lattice parameter relations and ionic radii in O-perovskites." *Acta Crystallogr.* **B28** (1972): s.956-961
  - [18] K. Tezuka, Y. Hinatsu, Y. Shimojo, Y. Morii, "Study on the crystal and magnetic structures of  $\text{SrTbO}_3$  and  $\text{BaTbO}_3$  by powder neutron diffraction." *J. Phys.: Condens. Matter* **10** (50) (1998): s.11703-11712
  - [19] H. Horiuchi, T. Shishido, A. Saitow, M. Tanaka, S. Hosoya, "Perovskite-type  $\text{BaXO}_3$ : its structural control by selection of ionic radius of X." *Mater. Sci. Eng.* **A312** (1-2) (2001): s.237-243
  - [20] W.T. Fu, D. Visser, D.J.W. Ijdo, "On the Crystal Structure of  $\text{BaTbO}_3$ ." *Journal of Solid State Chemistry* **165** (2) (2002): s.393-396
  - [21] W.T. Fu, D. Visser, K.S. Knight, D.J.W. Ijdo, "Temperature-induced phase transitions in  $\text{BaTbO}_3$ ." *Journal of Solid State Chemistry* **177** (4-5) (2004): s.1667-1671
  - [22] K. Künstler, H.J. Lang, R. Fabian, G. Tomandl, "Synthesis, structure and electrochemical properties of In-doped  $\text{BaTbO}_3$ ." *Schriften des Forschungszentrums Juelich, Reihe Energietechnik/Energy Technology* **15** (Pt. 2, High Temperature Materials Chemistry, Part 2) (2000): s.687-693
  - [23] A. Roine (1999). HSC Chemistry, Outokumpu Research Oy.
  - [24] J. Goudiakas, R.G. Haire, J. Fuger, "Thermodynamics of lanthanide and actinide perovskite-type oxides. IV. Molar enthalpies of formation of  $\text{MM}'\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{barium or strontium}, \text{M}' = \text{cerium, terbium, or americium}$ ) compounds." *J. Chem. Thermodyn.* **22** (6) (1990): s.577-587
  - [25] E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings, "The enthalpies of formation of lanthanide compounds : III.  $\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{cr})$ ." *Thermochimica Acta* **375** (1-2) (2001): s.65-79
  - [26] R.R. Arons, "Proton conductivity in  $\text{BaTb}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{O}_{(2.8+y/2)}\text{H}_y$ , a new compound with the simple perovskite-like structure." *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (6-7) (1999): s.811-814

- 
- [27] T. Schober, J. Friedrich, "The oxygen and proton conductor  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ : Thermogravimetry of proton uptake." *Solid State Ionics* **115** (1998): s.369-375
- [28] R.L. Cook, A.F. Sammels, "On the Systematic Selection of Perovskite Solid Electrolytes for Intermediate Temperature Fuel-Cells." *Solid State Ionics* **45** (3-4) (1991): s.311-321
- [29] H. Bergmann, "Seltenerdelemente." *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie* **C1** (39) (1974): s.387-404
- [30] M. Widerøe (2001). Defektkjemi og transportmekanismer for hydrogen i  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-x/2}$ . Oslo, Senter for materialvitenskap, UiO.
- [31] T. Norby Programvare for beregning av partialtrykk av gasser i gassblanding, Universitetet i Oslo.
- [32] T. Norby (1998). Programvare for impedansspektroskopi (IS), Universitetet i Oslo.
- [33] "Schlumberger Solartron 1260 impedansanalysator brukermanual."
- [34] J. Mizusaki, S. Tsuchiya, K. Waragai, H. Tagawa, Y. Arai, Y. Kuwayama, "Simple Mathematical Model for the Electrical Conductivity of Highly Porous Ceramics." *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1) (1996): s.109-113
- [35] J.B. Smith (1998). Protonledningsevne i indium- og ytterbiumdopede jordalkaliezirkonater. Oslo, Senter for materialvitenskap, UiO.
- [36] B.A. Boukamp (1989). EQUIVCRT version 3.96, University of Twente.
- [37] R.D. Shannon, "Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides." *Acta Crystallographica Section A* **32** (SEP1) (1976): s.751-767
- [38] K.D. Kreuer, "On the development of proton conducting materials for technological applications." *Solid State Ionics* **97** (1-4) (1997): s.1-15
- [39] H. Bohn, T. Schober, T. Mono, W. Schilling, "The high temperature proton conductor  $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9.8}$ . I. Electrical conductivity." *Solid State Ionics* **117** (3-4) (1999): s.219-228
- [40] R. Glöckner (2000). Dissolution and transport of protons in some perovskite-related oxides. Matematisk-naturvitenskapelig fakultet. Oslo, Universitetet i Oslo: 70.
- [41] T. Norby, Y. Larring (1994). Protonic and native ionic conductivity. Proceedings of Electroceramics IV. R. Waser, S. Hoffmann, D. Bonnenberg, C. Hoffmann. Aachen, Germany, Verlag der Augustinus Buchhandlung: 703-710.
- [42] K. Kreuer, T. Dippel, Y. Baikov, J. Maier, "Water solubility, proton and oxygen diffusion in acceptor doped  $\text{BaCeO}_3$ : A single crystal analysis." *Solid State Ionics* **86-8** (1996): s.613-620

- [43] K.D. Kreuer, S. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier, "Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications." *Solid State Ionics* **145** (1-4) (2001): s.295-306
  
- [44] T. Norby (2001). Proceedings of COST 525 Conference. R. Freer, V. Herle, J. Petzelt, C. Leach. Aveiro, Portugal, Maney Publishing/Inst. Of Materials, Minerals and Mining, London. **Br. Ceram. Proc.** **63**: 1-8.

## Appendiks 1

### CERTIFICATE OF ANALYSIS

Molycorp, Inc. Mountain Pass, California

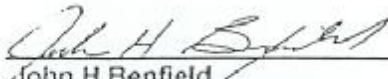
Product Code 8100 Terbium Oxide

LOT NUMBER 8100-7-0606-2P

L.O.I. (2 Hr @1000° C) wt%		1.18
Fe	ppm	28
Ca	ppm	<1
Na	ppm	5
Cr	ppm	<5
Co	ppm	<5
Ni	ppm	<5
Cu	ppm	<5
Pb	ppm	6
Mn	ppm	<5

#### LANTHANIDES AND YTTRIUM ON TOTAL RARE EARTH OXIDES BASIS

Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ppm	<1
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ppm	<1
CeO <sub>2</sub>	ppm	<1
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	ppm	<1
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ppm	<1
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ppm	<1
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ppm	<1
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ppm	<1
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ppm	5
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ppm	<1
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ppm	<1
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ppm	<5
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ppm	<1
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ppm	<5



John H Benfield  
Quality Assurance Manager

Date: 11/26/97



## Appendiks 2

Detaljerte ligninger for kurvetilpasning av ledningsevnsens temperaturavhengighet er vist i det følgende.

Protonkonsentrasjonen er gitt ved:

$$[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] = \frac{3}{4} K_{\text{OH}_{\text{O}}} p_{\text{H}_2\text{O}} \left( -1 + \sqrt{1 + 8[Yb_{\text{Tb}}'] [\text{O}_{\text{O}}^{\text{x}}]^{-1} K_{\text{OH}_{\text{O}}}^{-1} p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}} \right)$$

Likevektskonstanten for hydratisering av oksygenvakanser er gitt ved:

$$K_{\text{OH}_{\text{O}}} = \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{OH}_{\text{O}}}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{OH}_{\text{O}}}}{RT}\right)$$

Tilpassende parametre:  $\Delta S_{\text{OH}_{\text{O}}}$  og  $\Delta H_{\text{OH}_{\text{O}}}$

Partielledningsevnen for protoner er gitt ved:

$$\sigma_{\text{OH}_{\text{O}}} = F[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] \mu_{\text{OH}_{\text{O}}}^{0/} \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{mob,OH}_{\text{O}}}}{RT}\right)$$

Tilpassede parametre:  $\mu_{\text{OH}_{\text{O}}}^{0/}$  og  $\Delta H_{\text{mob,OH}_{\text{O}}}$

Konsentrasjonen av elektronhull er gitt ved:

$$p = K_i K_{\text{V}_{\text{O}}^{2\bullet}}^{-\frac{1}{2}} [\text{V}_{\text{O}}^{2\bullet}]^{\frac{1}{2}} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} [\text{O}_{\text{O}}^{\text{x}}]^{-\frac{1}{2}}$$

Partielledningsevnen for elektronhull er gitt ved:

$$\sigma_{\text{h}\cdot} = F \mu_{\text{h}\cdot}^{0/} K_i' K_{\text{V}_{\text{O}}^{2\bullet}}'^{-\frac{1}{2}} [\text{V}_{\text{O}}^{2\bullet}]^{\frac{1}{2}} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} [\text{O}_{\text{O}}^{\text{x}}]^{-\frac{1}{2}} \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H_i - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{V}_{\text{O}}^{2\bullet}} + \Delta H_{\text{mob,h}\cdot}}{RT}\right)$$

hvor  $K_i' = \frac{\Delta S_i}{R}$ ,  $K_{\text{V}_{\text{O}}^{2\bullet}}'^{-\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta S_{\text{V}_{\text{O}}^{2\bullet}}}{R}$  og de tilpassede parametrene er  $\left( \mu_{\text{h}\cdot}^{0/} K_i' K_{\text{V}_{\text{O}}^{2\bullet}}'^{-\frac{1}{2}} \right)$  og

$$\left( \Delta H_i - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{V}_{\text{O}}^{2\bullet}} + \Delta H_{\text{mob,h}\cdot} \right).$$

Total ledningsevne ble tilpasset til følgende:

$$\sigma_{\text{tot}} = \left( \sigma_{\text{OH}_{\text{O}}} + \sigma_{\text{h}\cdot} \right) \frac{\rho_{\text{BaTb}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}}}{M_{\text{BaTb}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}}}$$

Faktoren  $\frac{\rho_{\text{BaTb}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}}}{M_{\text{BaTb}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}}}$  er benyttet for at benevningen til ledningsevnen skal bli

korrekt;  $\text{S cm}^{-1}$ , når konsentrasjon oppgis i mol pr. mol forbindelse.